



Etude de surfaces nanostructurées : applications à la spectroscopie Raman exaltée de surface et à la résonance de plasmons localisés

Tahereh T. Makiabadi

► To cite this version:

Tahereh T. Makiabadi. Etude de surfaces nanostructurées : applications à la spectroscopie Raman exaltée de surface et à la résonance de plasmons localisés. Matière Condensée [cond-mat]. Université de Nantes, 2010. Français. NNT : . tel-00467582

HAL Id: tel-00467582

<https://theses.hal.science/tel-00467582>

Submitted on 26 Mar 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ DE NANTES
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE L'UNIVERSITÉ DE NANTES

ÉCOLE DOCTORALE 3MPL
MATIÈRE, MOLÉCULES, MATÉRIAUX EN PAYS DE LA LOIRE

N° attribué par la bibliothèque

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Année 2010

**Etude de surfaces nanostructurées :
applications à la spectroscopie Raman exaltée de surface
et à la résonance de plasmons localisés**

THÈSE DE DOCTORAT
Discipline : Physique du solide
Spécialité : Sciences des matériaux

*Présentée
et soutenue publiquement par*

Tahereh MAKIABADI

Le 29 janvier 2010, devant le jury ci-dessous

Président : M. BARDEAU Jean-François, chargé de recherche CNRS, Université du Maine
Rapporteurs : M. ADAM Pierre-Michel, Professeur, Université Technologique de Troyes
M. MINEA Tibériu, Professeur, Université Paris-Sud
Examineurs : Mme CAMELIO Sophie, Maitre de Conférences, Université de Poitiers
M. CUENOT Stéphane, Maitre de Conférences, Université de Nantes
M. LOUARN Guy, Professeur, Université de Nantes

*Directeur de Thèse : Guy LOUARN, Institut des matériaux Jean Rouxel, Nantes
Co-encadrant : Stéphane CUENOT, Institut des matériaux Jean Rouxel, Nantes*

*À mon grand amour, Reza,
et à mes enfants Daniel et Mikaël.*

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Prof. Guy Louarn d'avoir dirigé ce travail et de m'avoir fait partager ses connaissances et sa motivation, avec confiance et générosité. Je remercie aussi Stéphane Cuenot d'avoir co-encadré ma thèse.

Je remercie M. Pierre-Michel ADAM et M. Tibériu MINEA pour m'avoir fait l'honneur de rapporter ma thèse. Je remercie également Mme CAMELIO Sophie et M. Jean-François BARDEAU pour avoir examiné mon travail.

Je remercie les enseignants-chercheurs, chercheurs, ingénieurs, secrétaires, techniciens et les autres personnels de l'IMN, qui m'ont accordé leur aide avec beaucoup de patience et enthousiasme, en particulier Françoise Lari, Alain Barreau, Nicolas Barreau, Eric Gautron, Jean-Yves Mevellec, Serge Lefrant, Jean-Luc Duvail, Olivier Chauvet, Guy Ouvrard, Richard Baschera, Isabelle Bardin, annie Simon, Thérèse Hizembert, Catherine Rochas, Jean-Charles Ricquier, Hélène Terrisse, Mauricette chabot, Nicole Langlois et Guylaine Nicolas.

Merci aussi à tous mes amis de longue durée du laboratoire, en particulier, Diyana, Françoise, Sadia, Roya, Malak, Karla, Isabelle, Victor, Dahbia, Fady, Audrey, Jean-Marc, Souad, Fatiha, Florian, Akram, Karim, Khalil, Emeline et Thomas,

Je remercie ma famille, surtout ma mère et mes beaux parents, qui m'ont encouragé vivement pour faire cette thèse de doctorat.

Enfin, je remercie du fond du coeur mon mari, Reza, de m'avoir soutenu, de m'avoir fait oublier mes tracas, de m'avoir écouté, de m'avoir tant apporté et d'avoir toujours été présents à mon côté.

Tahereh

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
---------------------------	----------

CHAPITRE I

SPECTROSCOPIE RAMAN : DE LA THÉORIE À LA SPECTROSCOPIE SERS ET AUX APPLICATIONS

I-1 Introduction - Spectroscopie Raman.....	p9
I-1-1 Rapide historique	p9
I-1-2 Le spectromètre Raman	p10
I-1-3 Les avantages de la spectroscopie Raman.....	p12
I-2 Théorie classique de la diffusion Raman	p12
I-3 Spectroscopie Raman Exaltée de Surface (SERS)	p15
I-3-1 NanoSERS	p16
I-3-2 Mécanisme d'exaltation des métaux de transition.....	p19
I-3-3 Etude de l'origine électromagnétique de l'effet SERS	p20
I-3-4 L'effet chimique	p22
I-3-5 Substrats « SERS-actifs »	p25
I-4 Quelques exemples d'applications de la spectroscopie SERS	p26
I-5 Conclusion	p28
Bibliographie	p29

CHAPITRE II

SERS ET NANOPARTICULES d'OR et D'ARGENT : Synthèse, greffage et spectroscopies vibrationnelles

II-1 Introduction.....	p35
II-2 Les nanoparticules d'or	p36
II-2-1 synthèse des nanoparticules d'or.....	p37

II-2-2 dispersion de tailles : microscopie électronique à transmission (MET) et diffusion dynamique de la lumière (DLS)	p38
III-2-3 Stabilité de la solution colloïdale, potentiel Zêta	p41
II-3 Greffage des nanoparticules d'or sur le verre.....	p41
II-3-1 Concentration des solutions colloïdales : centrifugation.....	p42
II-3-2 Protocole de Silanisation	p42
II-3-3 Caractérisation des surfaces par spectroscopie XPS	p43
II-3-4 Microscopie à force atomique	p48
II-3-5 Microscopie électronique à balayage	p49
II-3-6 Etude des courbes d'extinction des nanoparticules	p52
II-3-7 Exaltation SERS sur nanoparticule d'Or greffées sur verre	p55
II-4 Nanoparticules d'Argent.....	p59
II-4-1 Synthèse des colloïdes d'argent.....	p59
II-4-2 Microscopie électronique à transmission, dispersion de taille, potentiel zêta..	p61
II-4-3 Procédure de Silanisation	p63
II-4-4 Effet de la température lors du greffage	p66
II-4-5 du temps d'immersion sur la morphologie des substrats SERS	p67
II-4-6 Spectres d'absorption des nanoparticules.....	p67
II-4-7 Mesures de diffusion SERS	p70
II-5 Conclusion.....	p75
Bibliographie	p77

CHAPITRE III

SURFACES RUGUEUSES ET NANOSTRUCTURÉES PAR CYCLES D'OXYDO-REDUCTION : Facteur d'Exaltation Raman

III-1 Introduction	p81
III-2 Fabrication des couches minces d'or et d'argent - dépôt physique en phase vapeur (évaporation thermique)	p83
III-2-1 Bâti d'évaporation.....	p83
III-2-2 Mesure de rugosité et d'épaisseurs des films.....	p84
III-3 Attaque électrochimique de couches minces d'argent	p86
III-3-1 Réactifs et solutions	p86
III-3-2 Cycle d'oxydoréduction sur couches minces d'argent.....	p86
III-3-3 Etude morphologique des nanostructures créées sur film d'argent.....	p88
III-3-4 Diffusion Raman en fonction du cycle d'oxydo-réduction	p91
III-4 Etude électrochimique sur couches minces d'or	p94

III-4-1 Cycle d'oxydoréduction	p94
III-4-2 Caractérisation de la surface.....	p96
III-4-3 Etude morphologique par microscopie électronique à balayage	p96
III-4-4 Etude par spectroscopie EDX	p98
III-4-5 AFM, profilométrie.....	p98
III-4-6 Absorption optique – courbes d'extinction.....	p101
III-4-7 Exaltation SERS -Effet de la rugosité	p103
III-4-8 Détection limite	p105

III-5 SERS sur lame d'or massive : cas du Polypyrrole p107

III-5-1 électrochimie sur couches massive d'or	p107
III-5-2 Synthèses du polypyrrole par voie électrochimique sur feuille d'or	p109
III-5-3 Morphologie du film de polypyrrole	p110
III-5-4 Etude SERS de polypyrrole	p111

III-6 Conclusion p114

Bibliographie p116

CHAPITRE IV

RÉALISATION ET ÉVALUATION DE FIBRES OPTIQUES CAPTEURS BASÉES SUR LA RÉSONANCE DE PLASMONS LOCALISÉS (LSPR)

IV-1 Introduction 121

IV -2 Capteurs à résonance des plasmons de surface : principe de fonctionnement et avantages des capteurs SPR à fibre optique..... 122

IV-2-1 Les capteurs SPR.....	122
IV-2-2 Capteurs SPR à fibre optique (CFO)	124
IV-2-3 Capteurs CFO à base de nanoparticules d'or	125
IV-2-4 Sensibilité, Limite de détection et gamme de fonctionnement	126

IV -3 Réalisation des fibres capteurs..... 127

IV-3-1 Préparation des fibres optiques.....	127
IV-3-2 Description du montage optique : procédure de mesure.....	129

IV -4 Caractérisation de la couche de nanoparticules d'or et d'argent..... 131

IV -5 Résultats expérimentaux 133

IV -6 Sensibilité des capteurs LSPR à fibre optique 136

IV-6-1 Sensibilité	136
IV-6-2 Comparaison LSPR versus SPR et prisme	138

IV -7 Conclusion	140
Bibliographie	142
CONCLUSION	
CONCLUSION GÉNÉRALE	145
ANNEXE.....	A-1

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Aujourd'hui, l'utilisation de nanostructures s'avère être un enjeu primordial. Néanmoins, la caractérisation et la manipulation de ces nanostructures individuelles ou collectives sont deux étapes essentielles à franchir avant de pouvoir leur faire jouer une fonction bien définie dans des architectures plus complexes, comme par exemple des assemblages de nano-transistors ou comme surface active dans des capteurs. En effet, il est nécessaire de pouvoir identifier leurs propriétés électriques, optiques, mécaniques pour les futures applications technologiques. Il est donc intéressant de trouver des méthodes spectroscopiques capables de caractériser plus précisément des surfaces nanostructurées.

La diffusion Raman exaltée de surface (SERS) est l'un des domaines prometteurs pour des applications potentielles dans l'identification et la caractérisation structurale. Les molécules déposées sur une surface métallique rugueuse par exemple, puis éclairées par une lumière monochromatique, émettent un signal Raman extrêmement fort, ce qui les rendent détectables en très faible nombre voire de manière individuelle (figure 1). La rugosité de la couche métallique permet ici d'exciter les plasmons localisés du métal (exaltation par effet électromagnétique) ainsi que l'excitation par transfert de charges entre le métal et la molécule adsorbée (effet chimique) [1]. Le signal Raman des molécules adsorbées sur la couche métallique est alors fortement exalté. Cette exaltation permet ainsi de détecter spécifiquement des échantillons adsorbés avec des concentrations extrêmement faibles.

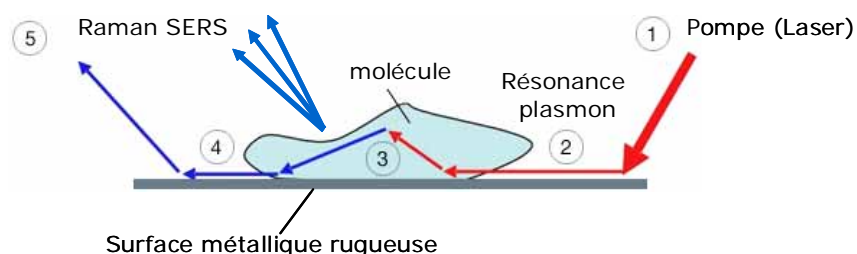


Figure 1 - Différentes étapes impliquées dans le processus de diffusion Raman exaltée par la surface : (1) interaction lumière incidente (laser) et substrat métallique, (2) excitation des plasmons localisés du substrat, (3) interaction du champ électromagnétique local généré avec la molécule sonde (4) Lumière diffusée Raman couplée de nouveau aux plasmons ou diffusée en champ lointain, (5) plasmons du métal agissant comme antenne.

La génération de « plasmons localisés » est donc impliquée dans la diffusion Raman exaltée de surface et est responsable de l'augmentation de l'interaction entre la lumière monochromatique générée par un laser et la molécule sonde. Ces plasmons localisés peuvent être vus comme des oscillations collectives de charges à l'interface métal-air, générant des champs locaux très forts et très localisés (Champ évanescent).

Le terme de « points chauds » (« hot spots » en anglais), a alors été introduit pour désigner des zones spatiales "sensibles", de dimensions plus petites que la longueur d'onde. Le point chaud peut être produit à proximité de deux nanoparticules très proches (1-4 nanomètres) où le champ électromagnétique est localisé et intense (figure 2). La possibilité de produire et de contrôler des points chauds, c'est à dire confiner quantitativement la lumière dans des espaces de taille sub-longueur d'onde, suscite un intérêt très fort de la part des chercheurs. Pour cela il est nécessaire d'attribuer au défaut de surface une géométrie-type pertinente, accessible, aux technologies de fabrication, et d'en étudier l'effet SERS.

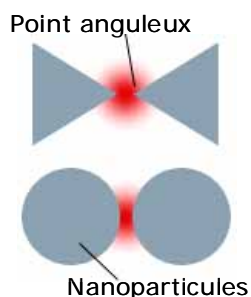


Figure 2 - Exemple de localisation du champ électromagnétique entre deux colloïdes et deux points anguleux. L'intensité du champ dépendra de la distance interparticule et la forme des particules.

Depuis plusieurs années, les substrats actifs en SERS et les procédures de rugosité ont été explorées afin d'obtenir le signal SERS le plus élevé. Typiquement, les substrats rugueux [2, 3] ou les nanoparticules d'argent ou d'or ont été employés comme les substrats les plus efficaces en spectroscopie Raman SERS. Signalons qu'une attention toute particulière est portée à la taille et à la forme des nanoparticules, cavités, pointes,... des substrats d'argent et d'or, tant ces paramètres impactent le facteur d'exaltation SERS [4].

Le travail présenté dans ce manuscrit s'inscrit dans ce domaine des nanosciences tant au niveau de la synthèse des nanoparticules qu'au niveau de la réalisation, la caractérisation et l'optimisation de surfaces nanostructurées comme substrats pour la spectroscopie Raman exaltée (SERS) et la résonance de plasmons de surface (SPR). Plusieurs voies sont proposées et comparées: (1) le greffage de nanoparticules d'or et d'argent sur des supports fonctionnalisés, (2) La synthèse des nanostructures par dissolution-dépôt électrochimiques de films minces d'or et d'argent, (3) le greffage de nanoparticules sur fibres optiques pour des applications en détection SPR.

1 - Greffage de nanoparticules d'or et d'argent sur des supports fonctionnalisés.

Récemment, les assemblages de nanoparticules sur des matériaux en une, deux et trois

dimensions (1-D, 2-D et 3-D) comme substrats actifs SERS ont suscité un vif intérêt en raison de leur très forte exaltation en diffusion Raman, mais aussi pour leur reproductibilité, leur uniformité dans la rugosité, la facilité pour les mettre en œuvre et finalement leur relative stabilité. En particulier, afin d'optimiser l'efficacité de l'effet SERS par des particules de tailles nanométriques d'or assemblées en deux dimensions (2D) sur des substrats, plusieurs approches ont été proposées dans la littérature [5, 6]. Néanmoins, dans ces différentes approches, les problèmes suivants persistent : 1) pas ou peu de contrôles sur les interactions entre particules, ainsi des agrégats de géométrie non contrôlées sont souvent formés; 2) le temps d'immobilisation des nanoparticules est très élevé, pouvant atteindre plus de 24 h ; 3) Le nombre de points chauds réalisé est souvent faible et imprévisible.

Dans notre travail nous tentons de résoudre ces différents problèmes en optimisant la topologie de la surface greffée, ceci en ajustant la température et le temps d'immersion du substrat dans la solution de nanoparticules d'or et d'argent. Nous avons ainsi réduit le temps de préparation, et augmenté la stabilité de la couche de nanoparticules immobilisées. Nous avons également réalisé une surface de colloïdes structurée 2D avec de nombreux points chauds, comme l'attestent les résultats de diffusion Raman.

Pour ce faire, nous nous sommes concentrés sur l'amélioration de la procédure de préparation en réalisant une étude paramétrique du greffage des nanoparticules en fonction de la température dans la gamme 30-60°C, et une seconde afin d'optimiser le temps de préparation ainsi que la stabilité, la morphologie et les propriétés optiques des nanostructures 2D réalisées. Notons que préalablement à cette étape de greffage des colloïdes sur le substrat, les nanoparticules synthétisées d'or et d'argent ont été caractérisées par la diffusion dynamique de la lumière (DLS) et la microscopie électronique à transmission (MET), afin de caractériser leurs dimensions et le niveau d'agrégation. Puis, des lames de verre ont été fonctionnalisées par des molécules organosilanes (APTES et APTMS). La formation et la stabilité des surfaces en verre recouvertes d'organosilane ont été caractérisées par spectroscopie photoélectronique de rayon-X (XPS). Puis, des lames de verre silanisées ont été immergées dans la solution de nanoparticules d'or avec des temps d'immersion variables, compris entre 1 et 90 minutes, et des températures comprises entre 30 et 60°C. Les surfaces de nanoparticules immobilisées ont alors été caractérisées par spectroscopie optique (UV-vis), la microscopie de force atomique (AFM) et la microscopie à balayage électronique (SEM).

Les surfaces ainsi optimisées, nous avons pu comparer les différentes valeurs d'exaltation du signal de diffusion Raman SERS en utilisant deux techniques courantes : les techniques dites « dip » et « dip & dry », pour une solution aqueuse de cristal violet (CV) 10^{-6} M comme molécule sonde.

2 - Synthèse de nanostructures par dissolution-dépôt électrochimique de films minces d'or et d'argent. Une des considérations principales pour la formation d'une surface SERS-active est le contrôle de la rugosité que l'on peut produire artificiellement sur une

surface métallique lisse. Cette rugosité de surface a déjà été réalisée et étudiée à travers diverses approches comme par « érosion » en utilisant des traitements plasma, l'irradiation électronique, le polissage mécanique à l'aide d'abrasifs, mais aussi par dépôt de couches rugueuses par pulvérisation cathodique, évaporation sous vide, sublimation par faisceau laser et dépôt électrochimique. Cependant, une rugosité contrôlable et reproductible de surfaces peut être réalisée en utilisant une procédure combinant les deux processus d'érosion et de dépôt, soit la méthode dite de *dissolution-dépôt* électrochimique par cycles d'oxydation/réduction (ORC).

La création de nanostructures d'or et d'argent est donc l'effet d'une double action : d'une part, lors de la phase d'oxydation du cycle oxydo-réduction, la dissolution du métal intervient, créant des crevasses et trous de dimensions nanométriques. Lors du retour en réduction, s'opère alors le dépôt de clusters métalliques accentuant alors l'aspect rugueux et accidenté de la surface. L'exaltation forte du signal SERS est créée entre deux particules métalliques (« point chaud »). Ainsi, à l'instar des nanoparticules métalliques, un film mince et rugueux d'or ou d'argent présente à sa surface des effets collectifs générant des champs électromagnétiques locaux causés par l'alignement des pseudo-particules de nombre élevé (figure 3).

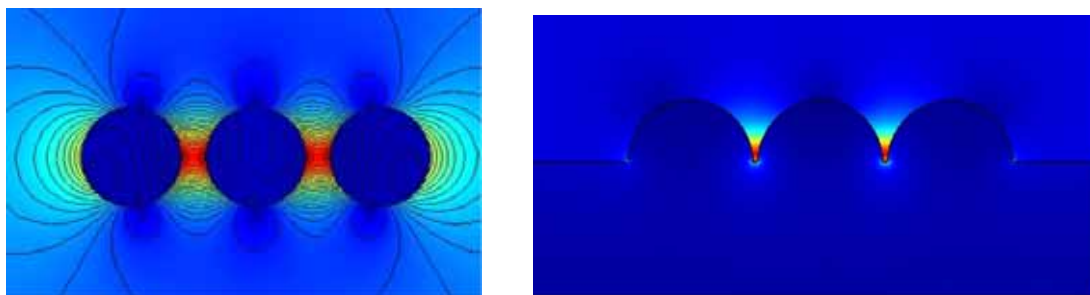


Figure 3 : Illustration de l'exaltation du champ électromagnétique local créé entre 3 nanoparticules d'or ou dans les cavités générées par la rugosité de surface. (Modélisation par éléments finis, particules d'or de 24 nm de diamètre, champ incident de longueur d'onde 676 nm).

Dans cette thèse, nous présentons nos travaux réalisés sur l'amélioration de l'exaltation sur le signal Raman de couches minces d'or et d'argent rendues rugueuses par cycle d'oxydo-réduction (ORC). Les couches minces d'argent et d'or, d'une épaisseur avoisinant les 100 nm, ont été préparées par dépôt physique en phase gazeuse (évaporation). Ensuite, les films sont traités par voltamétrie cyclique (CV) avec des cycles d'oxydation-réduction pour former les nanostructures d'argent et d'or. Pour confirmer le succès de la construction du film rugueux et la formation d'une couche nanostructurée, nous avons utilisé la spectroscopie EDX (Energy-dispersive X-ray spectroscopy), la spectroscopie UV-vis, la microscopie à force atomique (AFM) et la microscopie électronique à balayage (MEB). L'effet de la rugosité de surface sur la diffusion Raman a été étudié. En particulier, le spectre de diffusion Raman SERS à partir d'une solution très diluée de cristal violet 10^{-9} M a été mesuré.

3 - Greffage de nanoparticules sur fibres optiques pour application SPR. L'application de la résonance des plasmons localisés (LSPR) dans le domaine des capteurs et biocapteurs est récente et non commercialisée à ce jour. Généralement, la configuration est basée sur l'excitation des plasmons de surface étendus à partir non plus d'un film métallique mais plutôt de nanoparticules d'or (ou d'argent). Lorsque la fréquence de la lumière incidente est proche de la fréquence de résonance des plasmons localisés, les photons incidents sont absorbés. La réponse du capteur dépend de la taille, de la forme des particules, de leur fonction diélectrique mais c'est surtout la variation de l'indice de réfraction du milieu environnant qui nous intéresse pour cette application. Dans notre travail, le dépôt de nanoparticules d'or et d'argent a été réalisé sur des fibres optiques en vue d'évaluer le concept de capteur à fibre optique basé sur la résonance des plasmons de surface localisés (LSPR). Nous avons ainsi tenté d'évaluer la sensibilité et la limite de détection d'une fibre optique multimode recouverte de colloïdes d'argent et d'or, et nous tenterons de les comparer aux valeurs obtenues sur la même configuration de fibres mais recouvertes d'un film métallique continu (technique SPR conventionnelle).

Ce manuscrit s'organise autour de quatre chapitres. En l'occurrence, le chapitre I présente une synthèse bibliographique sur la diffusion Raman exaltée et la résonance de plasmons de surface. Dans le chapitre II nous présenterons le greffage de nanoparticules d'or et d'argent sur des supports fonctionnalisés. Le chapitre III est consacré à la synthèse des nanostructures par cycle d'oxydo-réduction de films minces d'or ou d'argent. Enfin, le chapitre IV est dédié au greffage de nanoparticules sur fibres optiques en vue d'évaluer un capteur LSPR. Nous concluons notre recherche sur les perspectives à donner à notre étude.

Références:

- [1] Taylor, C. E.; Pemberton, J. E.; Goodman, G. G.; Schoenfish, M. H. Appl. Spectrosc. 53 (1999) 1212.
- [2] Y.-C. Liu, K.-H. Yang, C.-C. Wang, J. Electroanal. Chem. 549 (2003) 151.
- [3] Y.C. Cao, R. Jin, C.A. Mirkin, Science 297 (2002) 1536.
- [4] M. Gluodenis, C.A. Foss Jr., J. Phys. Chem. B 106 (2002) 9484.
- [5] A. Lucotti, G. Zerbi, Sensors and Actuators. B 121 (2007) 356–364.
- [6] M.K. Hossaina, b, K. Shibamoto, K. Ishioka, b, M. Kitajima, Journal of Luminescence 122–123 (2007) 792–795.

CHAPITRE I

SPECTROSCOPIE RAMAN : DE LA THÉORIE À LA SPECTROSCOPIE SERS ET AUX APPLICATIONS

I-1 Introduction - Spectroscopie Raman.....	p9
I-1-1 Rapide historique	p9
I-1-2 Le spectromètre Raman	p10
I-1-3 Les avantages de la spectroscopie Raman.....	p12
I-2 Théorie classique de la diffusion Raman	p12
I-3 Spectroscopie Raman Exaltée de Surface (SERS)	p15
I-3-1 NanoSERS.....	p16
I-3-2 Mécanisme d'exaltation des métaux de transition.....	p19
I-3-3 Etude de l'origine électromagnétique de l'effet SERS	p20
I-3-4 L'effet chimique	p22
I-3-5 Substrats « SERS-actifs ».....	p25
I-4 Quelques exemples d'applications de la spectroscopie SERS	p26
I-5 Conclusion	p28
Bibliographie	p29

I-1 Introduction – Spectroscopie Raman

I-1-1 Rapide historique

La spectroscopie Raman a vécu plusieurs étapes de développement depuis les premiers rapports de sa découverte expérimentale à la fin des années 1920 [1]. En 1928, en Inde, Sir C.V. Raman a été le premier à s'intéresser au phénomène d'émission lumineuse inélastique. Le rayonnement émis par des molécules éclairées contient des photons de même fréquence que ceux du rayonnement incident, mais aussi des photons de fréquences différentes. Cet effet est très faible - approximativement 1 photon sur 1 million (0.0001%) – Il sera émis avec une longueur d'onde légèrement différente de la longueur d'onde incidente. Ce processus a été ensuite appelé d'après le nom de son inventeur, et le changement de fréquence est appelé effet Raman. A la fin des années 1930, la spectroscopie Raman était devenue la principale méthode non-destructive d'analyse chimique.

Après la Seconde Guerre Mondiale, la spectroscopie infrarouge est devenue la méthode la plus répandue, principalement du fait qu'elle s'avère être beaucoup plus facile à utiliser de part le développement de capteurs infrarouges très sensibles et des avancées de l'électronique. Les mesures par spectroscopie infrarouge devinrent une pure routine, alors que la spectroscopie Raman nécessitait des opérateurs très qualifiés et des chambres noires.

Pendant de nombreuses années, elle est restée une technique confidentielle, basée sur la diffusion inélastique de la lumière, dans laquelle une lampe à arc au mercure était utilisée dans les premiers stades de son développement. Elle nécessitait de très longues durées d'exposition pour atteindre des niveaux de signaux acceptables. Avant les années 90 l'effet Raman avait connu deux périodes importantes de croissance et un intérêt grandissant : (i) dans les années 1960 avec utilisation des lasers comme sources intenses de lumière monochromatique, (ii) dans les années 1980 avec les progrès dans les détecteurs CCD (charge coupled device), les filtres et la technologie de diode laser (Figure I-1) [2].

En effet, c'est probablement dans les deux dernières décennies, après 1990, que le phénomène de diffusion Raman a connu sa plus forte croissance en popularité tant en termes de champ d'application à des problèmes scientifiques que dans le développement d'un certain nombre de techniques Raman comme un élément central pour sonder la structure moléculaire, à la fois des niveaux fondamentaux que des états excités.

Comme dans de nombreux domaines des sciences, la découverte de l'effet Raman n'est pas sans controverse. Quand Raman et Krishnan ont rapporté la première étude expérimentale de la diffusion non-élastique de la lumière dans l'eau et les vapeurs d'alcool, en 1928 [1], l'effet lui-même, la diffusion non-élastique de la lumière par des molécules, avait déjà été prédit dans les années 1920 [3].

Bien que cette spectroscopie ait reçu beaucoup d'attention dans les milieux académiques, ses limites techniques, en particulier l'obligation d'utiliser des sources de lumière monochromatique et des détecteurs sensibles, ont freiné son développement en faveur de sa technique complémentaire, la spectroscopie infrarouge.

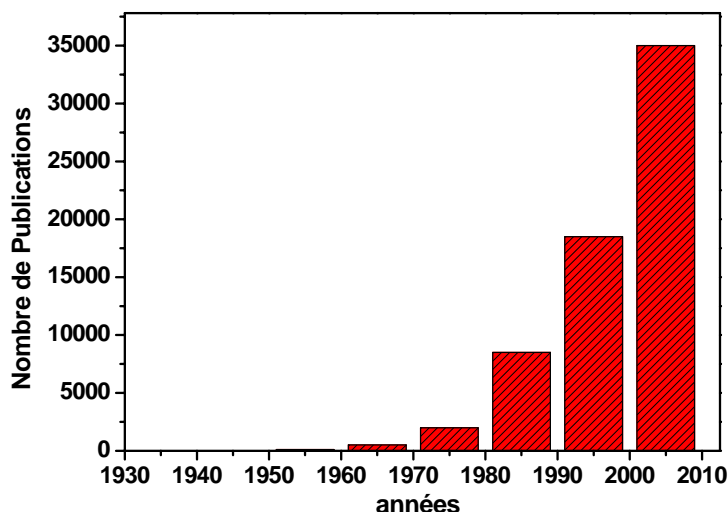


Figure I-1 - Histogramme du nombre de publications impliquant la spectroscopie de diffusion Raman et la diffusion Raman de résonance par décennie.

Le développement de lasers dans les années 1960 et, surtout de détecteurs multi-canal dans les années 1970 a incontestablement augmenté l'intérêt pour la spectroscopie Raman. Ces dernières années, la disponibilité des détecteurs moins chers et faciles à utiliser, des sources de lumière monochromatique et des filtres holographiques ont conduit à une renaissance de la spectroscopie Raman. C'est pour cette raison qu'elle se développe vers une technique de spectroscopie de routine. Notons qu'un demi-siècle avant,, la spectroscopie IR avait fait une transition similaire.

Malgré la large utilisation de spectromètres Raman aujourd'hui, la conception de base de cette technique est restée pratiquement inchangée comme indiqué sur la Figure I-2.

I-1-2 Le spectromètre Raman

Le spectromètre Raman est donc constitué suivant le schéma précédent: les radiations d'une source laser puissante sont conduites par une fibre optique, un microscope droit ou par un jeu de miroir jusqu'à l'échantillon à analyser ce qui provoque sa diffusion. La lumière ainsi produite est recueillie puis acheminée jusqu'au réseau de diffraction. Couplée à un détecteur celui-ci fournit alors des données sur l'échantillon qui n'ont plus qu'à être traitées informatiquement.

Les informations accessibles par spectrométrie Raman sont relativement étendues:

- identification de phases ou de composés chimiques
- caractérisation des matériaux

- détermination de la structure moléculaire
- étude des systèmes amorphes et cristallins

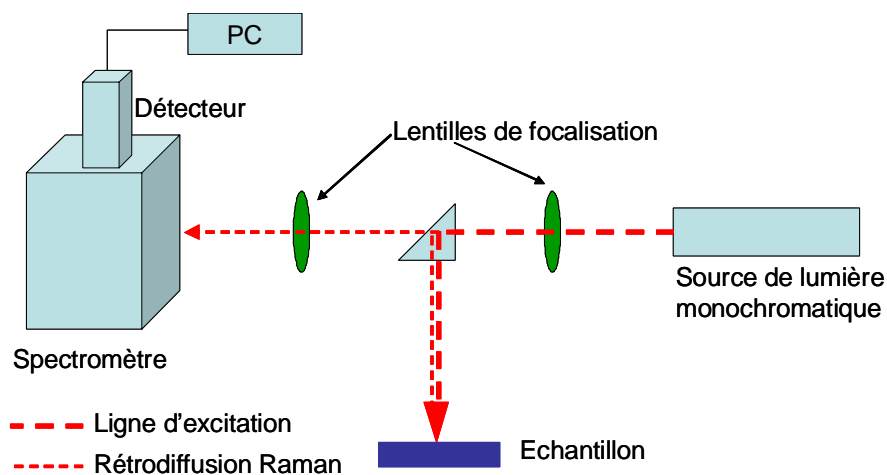


Figure I-2 - Composants de base d'un spectromètre Raman. Bien qu'initialement la géométrie dite à 90° ait été employée, la plupart des systèmes modernes utilisent une géométrie en rétrodiffusion (180°), telle que décrite sur cette figure.

La spectroscopie Raman fournit en effet des informations de natures différentes. Elle permet de caractériser aussi bien l'ordre à courte, à moyenne ou grande distance. Le spectre Raman d'un composé indique donc aussi bien le type de liaison d'un composé que sa structure cristalline. Ses performances sont particulièrement remarquables. Il s'agit de la méthode spectroscopique dotée de la meilleure résolution spatiale (un micron carré) pour l'identification et la caractérisation de composés ou de phases. Sa capacité à identifier les systèmes amorphes est également inégalée.

I-1-3 Les avantages de la spectroscopie Raman

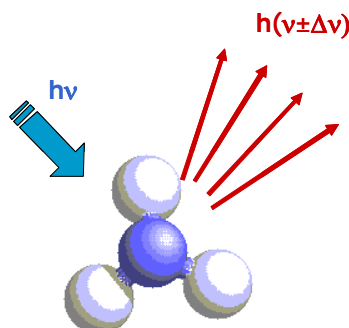
Ses avantages sont résumés ci dessous :

- Méthode non-destructive et non intrusive, ce qui permet de l'appliquer à des systèmes réels.
- Facile à mettre en œuvre. Le temps de préparation est nul ou quasi nul. La nature des échantillons solides, liquides, ou gaz n'intervient pas. De plus, elle ne requiert qu'une faible quantité d'échantillons (1 μg).
- Utilisable dans un grand nombre de cas (matériaux hétérogènes, échantillons dont la structure peut être orientée ou non).
- Elle peut être couplée avec d'autres méthodes analytiques et offre la possibilité de mesures in situ.
- Elle est utilisable sur des échantillons de très petite taille (jusqu'à $1\mu\text{m}^3$)
- Elle permet de travailler en milieu hostile, notamment à haute température, en présence de phénomènes radioactifs ou sous atmosphère contrôlée.
- Elle est sensible aux petites structures (identification des systèmes amorphes, analyses des films très fins pour lesquels les méthodes de diffraction sont parfois difficiles à réaliser).

I-2 Théorie classique de la diffusion Raman

Lorsque la lumière monochromatique $h\nu$ arrive sur un échantillon, une grande partie de la lumière passe à travers l'échantillon ou est réfléchi, et une partie est absorbée, en fonction de la longueur d'onde de la lumière et de la nature de l'échantillon.

Une petite fraction, environ 0,1%, est élastiquement dispersée, à la même fréquence que la lumière incidente (diffusion Rayleigh). Une proportion encore plus petite de la lumière incidente, peut-être 1 photon dans 10^6 ou 10^7 , est quant à elle dispersée de façon non élastique (diffusion Raman), soit vers des fréquences plus basses (diffusion Stokes) ou des fréquences plus élevées (diffusion anti-Stokes).



En effet, considérons une molécule soumise à un rayonnement électromagnétique de fréquence ν_0 ; la diffusion sera le phénomène prépondérant si l'énergie de l'onde électromagnétique ($h\nu_0$) est supérieure aux énergies des transitions énergétiques

autorisées. Cette diffusion sera liée à la polarisabilité moléculaire $[\alpha]$, grandeur qui exprime la faculté du nuage électronique à acquérir un moment dipolaire électrique induit $[\mu]$. On peut en effet écrire :

$$\begin{pmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad \text{avec} \quad \alpha_{ij} = \alpha_{ji}$$

Où $[\alpha]$ est le tenseur de polarisabilité moléculaire.

Si on suppose maintenant que la molécule vibre à une fréquence propre ν_k , associée à des variations des coordonnées normales Q_k . $Q_k(t)$ sera le déplacement par rapport à la position d'équilibre pour le mode k de vibration pour un oscillateur harmonique et pourra s'écrire :

$$Q_k(t) = Q_k^0 \cdot \cos(2\pi\nu_k t)$$

Pour le cas simple d'une molécule de symétrie sphérique, $[\alpha]$ se réduit à un scalaire α

$$\vec{\mu} = \alpha_0 \cdot \vec{E}$$

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cdot \cos(2\pi\nu_0 t) \quad \text{et} \quad \vec{\mu} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cdot \cos(2\pi\nu_0 t)$$

La particule va donc jouer le rôle de dipôle alternatif diffusant et va émettre une onde électromagnétique de fréquence ν_0 : c'est la diffusion Rayleigh. Dans un système diffusant, la polarisabilité sera modulée par les vibrations des atomes.

$$\alpha = f(Q_k)$$

On pourra alors écrire α sous forme d'un développement limité :

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_k \left[\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right]_0 \cdot Q_k + \dots$$

De sorte que

$$\vec{\mu} = \left\{ \alpha_0 + \sum_k \left[\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right]_0 \cdot Q_k^0 \cdot \cos(2\pi\nu_k t) \right\} \times \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$$

soit

$$\begin{aligned} \vec{\mu} = & \alpha_0 \cdot \vec{E}_0 \cdot \cos(2\pi\nu_0 t) \\ & + \frac{1}{2} \sum_k \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 \cdot \vec{E}_0 Q_k^0 \cdot \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_k)t] \\ & + \frac{1}{2} \sum_k \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 \cdot \vec{E}_0 Q_k^0 \cdot \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_k)t] + \dots \end{aligned}$$

On remarque que dans le premier terme en $\cos(2\pi\nu_0 t)$, il n'y a pas de changement de fréquence ce qui correspond donc à la raie « Rayleigh ».

Les deux termes qui suivent sont une fonction sinusoïdale de fréquences différentes. Ils correspondent alors à des diffusions inélastiques de fréquences $(\nu_0 - \nu_k)$ et $(\nu_0 + \nu_k)$

représentant respectivement les raies Raman Stokes et anti-Stokes, plus des termes d'anharmonicité.

$$\vec{\mu} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \dots$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_k \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 \cdot \vec{E}_0 Q_k^0 \cdot \{ \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_k)t] + \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_k)t] \}$$

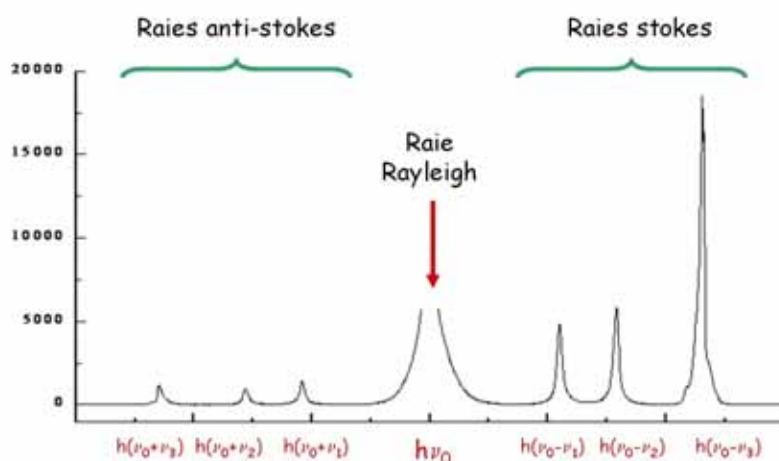


Figure 1-3 – Spectre de diffusion Raman de CCl_4

Les différences d'énergie entre les photons incidents et les photons diffusés non élastiquement correspondent donc à des fréquences de vibration de la molécule sondée, et l'intensité est proportionnelle à la puissance quatre de la radiation diffusée lors de processus non résonant [4] :

$$\frac{I_S}{I_{AS}} = \left(\frac{\sigma_0 - \sigma_i}{\sigma_0 + \sigma_i} \right)^4 \cdot \exp\left(\frac{hc \cdot \sigma_i}{kT} \right)$$

Avec h la constante de Plank ($\text{J} \cdot \text{sec}$), c la vitesse de la lumière ($\text{cm} \cdot \text{sec}^{-1}$) ; σ_0 = nombre d'onde absolu de la lumière excitatrice (cm^{-1}) ; σ_i = nombre d'onde relatif de la raie Raman considérée (cm^{-1}), k la constante de Boltzman ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$), T la température absolue de l'échantillon (K).

Le spectre Raman représente l'image des niveaux d'énergie vibrationnelle (transition en nombre d'onde ou en longueur d'onde) de la molécule. De plus, la quantité de photons produits pour chaque raie Raman est linéairement proportionnelle à la concentration en volume de la molécule. Notons que l'énergie des photons incidents est souvent inversée afin que les énergies correspondant à des processus Stokes soient positives. En effet, la diffusion Stokes est plus intense que la diffusion anti-Stokes et elle est donc beaucoup plus utilisée. La raison est directement liée à la distribution de Boltzmann entre les plus

bas états vibrationnels, et normalement c'est le shift Stokes Raman qui est représenté dans un spectre Raman, comme montré schématiquement à la Figure I-4.

Sur la figure I-3, seules trois vibrations sont observées, mais dans la réalité, on peut aussi bien en observer une dizaine ou aucune. De plus, l'intensité des raies Raman est beaucoup plus faible que celle du laser dans le cas de la diffusion spontanée.

La spectroscopie conventionnelle de diffusion Raman avec toute sa souplesse présente cependant un inconvénient : la faible intensité du signal comparée à la fluorescence. Cela limite alors l'identification de composants mineurs d'un mélange par exemple.

Ainsi le phénomène de diffusion peut être décrit en termes d'échange d'énergie entre le quantum incident de rayonnement et la molécule sondée. Pour une collision élastique ne comportant aucun échange d'énergie, la fréquence du photon diffusé reste inchangée, provoquant la diffusion Rayleigh. Dans une collision non élastique, une possibilité est que l'énergie soit transférée du photon à la molécule, de sorte qu'un photon soit alors diffusé avec une fréquence plus basse, provoquant le rayonnement Stokes et générant une vibration de la molécule. Dans le cas inverse, de l'énergie est transférée à partir de la molécule au photon, de sorte que le rayonnement diffusé soit à une plus haute fréquence, provoquant le rayonnement anti-Stokes, et l'annihilation d'une vibration (ou phonon) figure I-4.

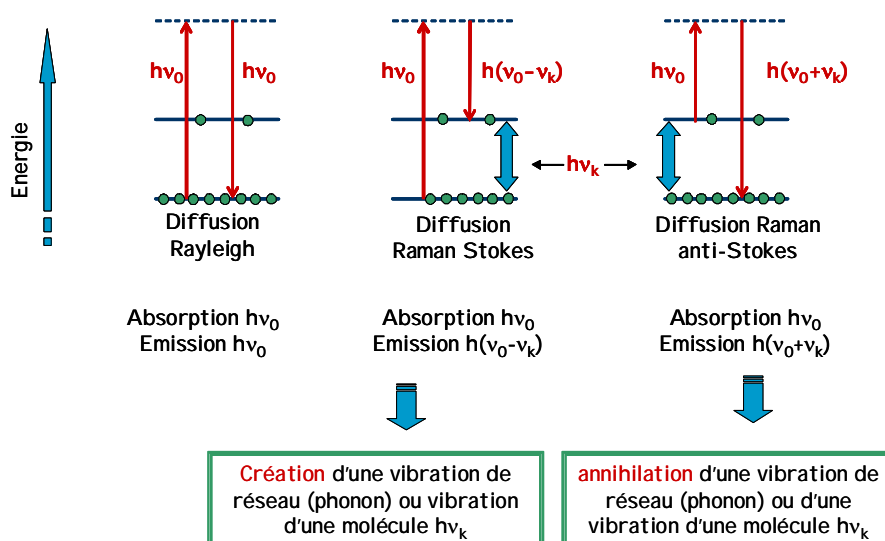


Figure I-4 - Représentation énergétique de la diffusion élastique (Rayleigh) et non-élastique (au centre : Stokes, et à droite: anti-Stokes) impliquant un seul mode de vibration.

I-3 Spectroscopie Raman Exaltée de Surface (SERS)

La technique de diffusion Raman exaltée de surface (SERS) permet de surmonter deux des limitations de la spectroscopie Raman conventionnelle et résonante. La première est la résolution spatiale de la spectroscopie Raman de $1\ \mu\text{m}$ qui est diminuée jusqu'au

nanomètre par l'utilisation du champ proche. La seconde est la faible intensité du signal qui rend difficile l'examen des composants chimiques des mélanges complexes. Ce problème est surmonté en appliquant le concept de diffusion Raman exaltée de surface.

Le premier rapport sur l'observation de la diffusion Raman dans le voisinage d'une surface a été faite par Fleischman et *al.* [5] dans le milieu des années 1970, où de manière inattendue des signaux intenses Raman ont été obtenus à partir d'une monocouche de pyridine sur des électrodes rugueuses d'argent. Le phénomène fut attribué initialement à la grande surface du substrat rugueux par rapport au cas des électrodes « lisses ». Il a été démontré plus tard par deux études que l'augmentation de cette intensité de diffusion (plus de 5 ordres de grandeur) par molécule de pyridine était due aux propriétés intrinsèques de la surface rugueuse de l'électrode [6][7].

I-3-1 NanoSERS

Au début des années 90, des études de molécules uniques relevant traditionnellement de la microscopie de haute résolution, ouvrent une occasion de résoudre la question de l'effet SERS. Ce furent les équipes de K. Kneipp [8] et S. Nie [9] qui enregistrèrent en 1997, les premiers spectres Raman de molécules uniques. Ces deux expériences furent menées à partir de solutions colloïdales, auxquelles furent ajoutées les molécules d'intérêt, respectivement le cristal violet et la rhodamine 6G. Pour obtenir le signal d'une seule molécule, les démarches de ces deux équipes, bien qu'indépendantes, les conduisirent à définir des paramètres expérimentaux semblables et qui sont depuis utilisés comme norme dans toutes les équipes qui s'intéressent à la mise en œuvre d'études "nanoSERS" (Figure I-5). Il s'agit principalement de paramètres de dilution s'appliquant sur les concentrations relatives des structures exaltantes et des molécules sondes. Qualitativement, les concentrations en molécules cibles sont définies de manière à n'avoir au plus qu'une seule molécule adsorbée— majoritairement aucune— par structure métallique, et en même temps qu'il n'y ait statistiquement dans le volume sondé pas plus d'une molécule à la fois, le plus souvent zéro.

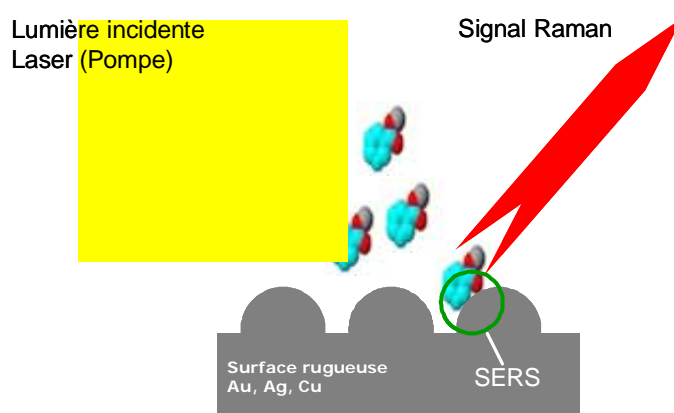


Figure I-5 - . Illustration des caractéristiques spécifiques aux expériences nanoSERS. Sur la surface sondée en SERS est détecté le signal d'une molécule unique adsorbée sur un « point chaud ».

Il est néanmoins beaucoup plus difficile d'interpréter les spectres observés en SERS que par Raman conventionnel ou résonant, en raison notamment de différents facteurs que nous allons évoquer.

- Tout d'abord La molécule est en interaction avec une nanostructure métallique. En utilisant la nomenclature bien établie de la chimie de surface [10] et la photochimie de surface [11], l'adsorption sur des surfaces solides peut être divisée, selon la force de liaison entre la molécule (particule) et le substrat, en deux catégories : physisorption et chimisorption. L'adsorption physique (physisorption) se réfère aux interactions faibles résultant de forces de Van der Waals, avec des énergies d'adsorption bien en dessous de celles des liaisons chimiques normales. Il est reconnu que l'adsorption physique peut modifier la structure de surface des solides moléculaires, mais pas celle des métaux. Lorsque l'énergie d'adsorption est assez grande et comparable à des énergies de liaisons chimiques (formation d'une liaison chimique), le terme chimisorption est utilisé.
- Ensuite les photons incidents peuvent induire des excitations dans le substrat, tels que des paires électron-trou, des plasmons de surface ou des phonons de surface qui peuvent être impliqués dans des processus photo-induits. En particulier, l'interaction de la lumière avec des nanostructures peut créer des champs électriques locaux forts à l'emplacement des matériaux adsorbés. Ces champs renforcés peuvent fortement affecter les propriétés optiques de l'adsorbat et est le principal facteur à agir sur le phénomène de l'effet SERS géant.
- L'interaction du rayonnement incident avec des molécules adsorbées peut conduire à des photodissociations, photo-réactions ou simplement photo-désorptions. La photodissociation de molécules organiques sur des nanostructures d'argent a été observée dès le début des études, et caractérisée par la bande SERS qui se produit à partir de produits de carbone sur l'argent.

L'interaction de la lumière avec les nanostructures métalliques dépend de la valeur de sa fonction diélectrique complexe à la longueur d'onde d'excitation, ce qui permet de déterminer l'amélioration observée à une fréquence donnée d'excitation. Puisque l'absorption et la diffusion des particules dépendent de la forme et la taille de la nanostructure métallique (théorie de Mie), des intensités SERS sont aussi influencées par ces facteurs. En outre, les excitations dans les nanostructures sont fortement influencées par la constante diélectrique du milieu.

La force de l'interaction de la lumière avec la molécule sonde, mène à un réseau de bandes Raman d'intensités déterminées par des règles de sélection. Nous devrions distinguer les règles de sélection pour les vibrations transitions d'une molécule dans le vide (où l'activité en absorption infrarouge et en diffusion Raman est facilement déterminée à partir de la théorie des groupes et du groupe de symétries), et les règles de sélection de surface pour une molécule sonde qui est orientée dans l'espace de façon fixe à la surface d'une nanostructure (Figure I-6). Les règles de sélection de surface

prennent en compte les propriétés de symétrie des transitions dipolaires et la modification des intensités dues aux composantes du vecteur de champ électrique local sur la surface. Elles s'appliquent aux molécules ancrées sur des nanostructures où les intensités de diffusion Raman et d'absorption infrarouges sont davantage modulées par l'orientation spatiale du champ électrique local (polarisation) qui interagit avec la dérivée du tenseur de polarisabilité (ou la dérivée du moment dipolaire). Puisque la molécule adsorbée appartient généralement à un groupe ponctuel de symétrie différent de celui de la molécule dans le vide, les modes autorisés correspondants ainsi que les polarisations sont également différents. L'interaction de la lumière polarisée avec les surfaces planes en métal est prévue et calculée en utilisant les équations de Fresnel et ses coefficients ; cependant la polarisation des champs locaux sur des nanostructures métalliques n'est pas simple et nécessite de la modélisation [12].

La diffusion SERS est généralement obtenue lors de l'excitation par une lumière du domaine visible ou proche-infrarouge. La présence de la nanostructure en métal peut produire de nouvelles excitations dans le complexe « molécule-nanostructure », telles que des transitions de charges à partir du niveau de Fermi au niveau LUMO de la molécule. Comme l'excitation est en résonance avec la transition électronique du complexe adsorbé sur le métal, la diffusion non-élastique observée est formellement due à un phénomène physique : la diffusion Raman de résonance. Le SERS observé est en effet la diffusion Raman de résonance exaltée de surface (SERRS), et les intensités relatives observées peuvent ne pas ressembler au spectre Raman original de la molécule dans le vide.

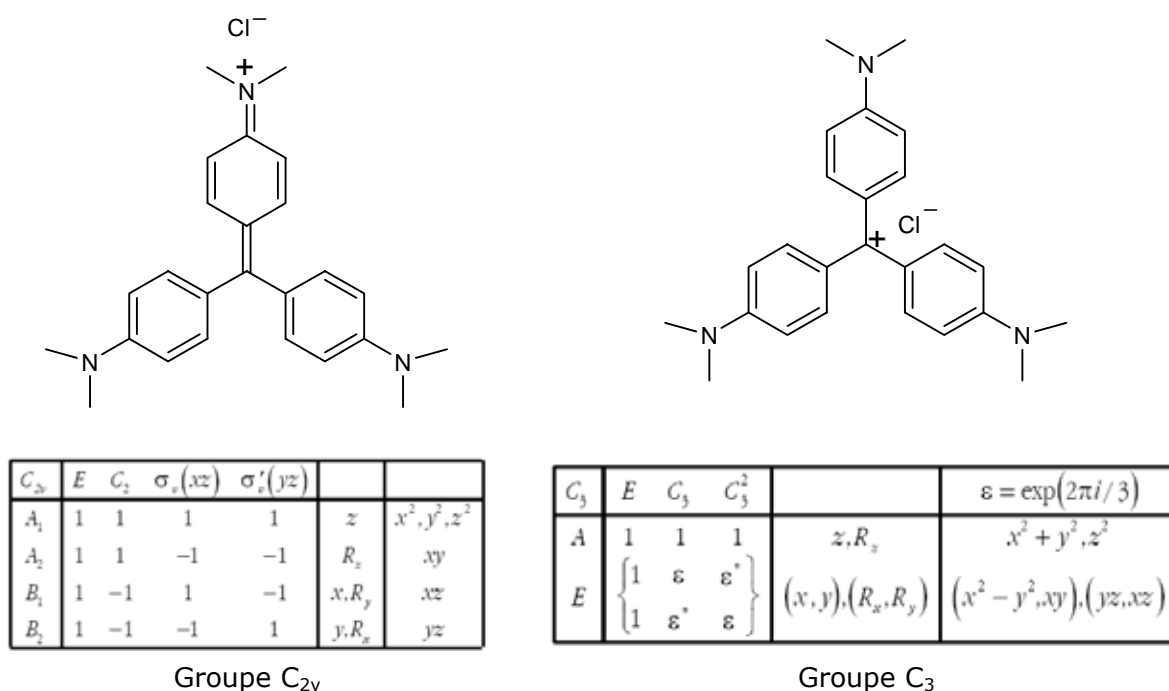


Figure I-6 – Représentation de la molécule de cristal violet dans les hypothèses de configuration C_{2v} et C_3 . Les tables de caractères permettant le dénombrement et l'activité des modes de vibration sont aussi données.

Le mécanisme impliqué dans l'exaltation de surface associé à la diffusion Stokes, maintenant connue en tant que diffusion Raman exaltée de surface (SERS), est toujours le sujet d'une certaine discussion. Cependant, deux modèles sont largement acceptés : (i) le modèle de transfert de charges (CT); (ii) le modèle électromagnétique (EM) [13].

L'intensité de la diffusion Raman dépend de la polarisabilité moléculaire (α) et de l'amplitude du champ électrique local (E). Une augmentation de l'importance de $[\alpha]$ (modèle de transfert de charge) ou de E (modèle électromagnétique) aura comme conséquence l'exaltation de la diffusion Raman. Le modèle électromagnétique implique l'interaction entre les molécules à proximité d'une surface et les plasmons de la surface dont les amplitudes sont augmentées par interaction avec la lumière d'une longueur d'onde appropriée. Sur une surface plane, l'énergie est absorbée et transformée en chaleur, mais sur une surface rugueuse une partie de l'énergie est réémise comme rayonnement et si ce rayonnement est résonant avec la diffusion Raman et Rayleigh de la molécule adsorbée, alors la diffusion sera amplifiée.

Le modèle de transfert de charge, impliquant une interaction chimique de la molécule avec la surface, est basé sur une augmentation de la polarisabilité moléculaire [14] de la molécule adsorbée par l'excitation d'un électron de la surface vers la bande LUMO de la molécule adsorbée. Le modèle propose que le passage par effet tunnel d'électron du métal vers la molécule sonde, puis du retour à l'état fondamental, s'accompagne de la diffusion d'un photon Raman. Dans la pratique, l'exaltation SERS est généralement réalisée en utilisant l'une des deux méthodes suivantes: (i) l'agrégation de solution colloïdale d'or ou d'argent en présence de la molécule à sonder ; (ii) l'adsorption de la molécule sonde sur une surface métallique rugueuse (généralement des électrodes d'or et d'argent).

I-3-2 Mécanisme d'exaltation des métaux de transition

Les plasmons de surface peuvent se propager, par exemple sur une surface lisse (configuration de Kretschmann / Raether ou Otto), sur un réseau, ou se localisent par exemple à la surface d'une particule sphérique ou sur une surface rugueuse. La rugosité de la surface ou la courbure est de plus requise pour l'excitation de plasmons de surface par la lumière. On pouvait donc s'attendre à observer l'effet SERS à la surface de nombreux métaux susceptibles de présenter des plasmons localisés à leur surface.

Malheureusement, l'effet SERS n'a pas pu être aussi puissant que beaucoup de gens avaient espérés, principalement pour les trois raisons suivantes.

- Premièrement, il s'est avéré de fait que seulement l'argent, l'or et le cuivre pouvaient fournir une grande exaltation. Cela a limité le nombre d'applications pratiques avec d'autres matériaux métalliques même s'il existe quelques rapports concernant le SERS avec l'indium, le Gadolinium, le sodium, l'aluminium, le cadmium, le lithium, etc.

- Deuxièmement, même pour les trois métaux appropriés pour les études SERS, l'existence d'une morphologie de surface avec une échelle de rugosité de 20 à 200 nm est essentielle pour avoir une bonne exaltation.
- Troisièmement, même si un certain nombre de mécanismes SERS ont été proposés pour expliquer les caractéristiques expérimentales de SERS pendant plus de trois décennies, aucun mécanisme ne permet d'expliquer tous les effets observés.

Néanmoins il existe un début de consensus sur le fait que deux mécanismes contribuent à l'effet majeur SERS, comme nous l'avons déjà indiqué : (i) un processus électromagnétique (EM), associé à des champs locaux forts causés par la résonance plasmon de surface ; (ii) l'exaltation chimique impliquant un processus de résonance Raman associée aux interactions chimiques entre la molécule et la surface du métal.

I-3-3 Etude de l'origine électromagnétique de l'effet SERS

Le principe est basé sur l'apparition de champs locaux intenses au niveau de la surface rugueuse lorsque cette dernière est soumise à une radiation électromagnétique incidente. Il s'en suit une augmentation très importante de l'intensité de la diffusion Raman à la surface, cette dernière étant proportionnelle à la puissance 4 du champ électrique local de la surface [15].

On peut ainsi distinguer deux facteurs contribuant à l'augmentation des champs électromagnétiques à proximité d'une surface métallique.

a) Effet géométrique : le premier facteur est lié à la géométrie de la surface, et peut être rapproché de l'effet d'antenne ou "lightening rod effect" utilisé en microscopie de champ proche[16].

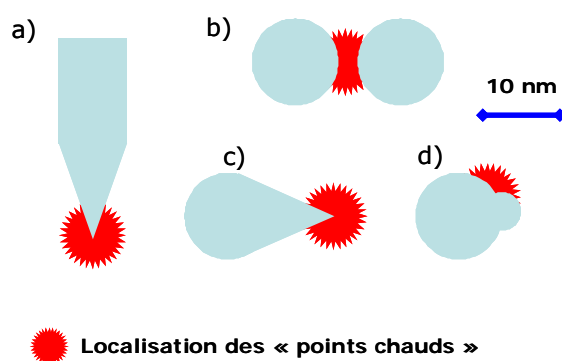


Figure I-7 – Quelques exemples de structures métalliques exaltantes, avec pour les plus simples (a à d) la localisation possible d'un point singulier de l'exaltation électromagnétique dit point "chaud"

Ainsi, le champ électromagnétique se trouvant près des points de forte courbure sur des surfaces rugueuses ou des pointes doit être soigneusement considéré ; par exemple, l'effet d'une nanopointe peut donner lieu à un très grand champ électrique près de la surface la plus pointue (voir Figure I-7a).

Le champ électromagnétique exciteur provoque un déplacement des charges positives et négatives à la surface du métal (comme dans le cas de la déformation du nuage électronique d'une molécule) ce qui conduit à l'apparition d'un moment dipolaire induit. Ces charges se localisent en particulier sur les régions de fortes courbures présentes sur la surface et donc sur les excroissances et les interstices. Il en résulte un champ électromagnétique à la fois très intense mais aussi très localisé dans ces régions.

L'exaltation du champ décroît rapidement dans l'espace, et sa portée est de l'ordre d'une dizaine de nanomètres. Le facteur d'exaltation ainsi que sa portée varie avec la nature du métal, la forme du "défaut" de surface et son orientation par rapport à la direction du champ électromagnétique exciteur.

b) Le couplage entre Plasmons. Le second facteur de contribution est lié à l'excitation de plasmons de surface localisés sur le substrat. L'excitation collective du gaz d'électrons d'un conducteur s'appelle un plasmon ; si l'excitation est confinée à la région proche de la surface alors elle est appelée « plasmon de surface ». Les plasmons de surface sont des modes propres de vibrations des électrons du métal. Tout comme les vibrations des molécules en spectroscopie IR, ces modes peuvent être excités par absorption d'un rayonnement de longueur d'onde adéquate. Leur excitation induit un champ électromagnétique, dont l'amplitude décroît perpendiculairement à la surface, sur une distance d'une centaine de nanomètres dans l'air et, à l'intérieur du métal sur quelques dizaines de nanomètres : c'est l'effet de peau des métaux. Le plasmon de surface créé sur le substrat a plusieurs voies de désexcitation possibles, parmi-lesquelles celle d'un transfert d'énergie, par le biais d'un champ électromagnétique, vers les molécules adsorbées. L'intensité du champ électromagnétique et sa portée, dépendent ici aussi largement de la géométrie et des dimensions de la surface ou de la particule.

Il y a eu un certain nombre d'études théoriques pour décrire l'effet électromagnétique impliqué dans l'exaltation SERS dans le cas de différentes morphologies du substrat, de la forme la plus simple (particule sphérique) à la plus complexe (colloïdes fractals) [14]. Il existe des cas très compliqués à modéliser, en particulier le couplage et la jonction. Si le facteur d'exaltation attendu dans le cas d'une sphère métallique isolée est de l'ordre de 10^6 , ce facteur augmente déjà largement si on ne considère non plus une, mais deux particules à une distance de quelques nanomètres l'une de l'autre [17] (voir Figure I-8).

L'exaltation du champ électromagnétique entre ces deux particules très proches est ainsi toujours largement supérieure de 4 à 6 ordres de grandeurs— à celle obtenue dans le cas d'une unique sphère, quel que soit le diamètre des objets, ou la distance de la surface à laquelle on se place pour calculer le champ (en se plaçant néanmoins dans l'interstice présent entre les particules). Comme l'ont montré récemment Xu et ses co-auteurs [17], plus les particules sont proches, meilleur est le couplage entre les modes plasmons de chaque sphère ; on se place alors dans le cadre de jonctions entre particules et la présence des deux interfaces métal-air circonscrit le champ dans un espace très confiné.

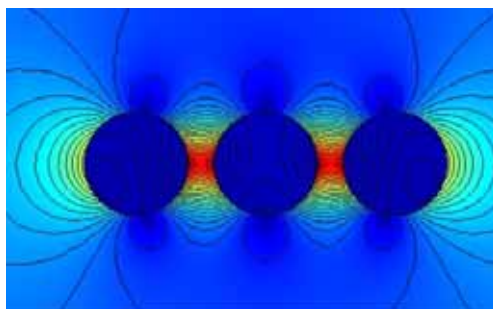


Figure I-8 - Illustration de l'exaltation du champ électromagnétique local créé entre 3 nanoparticules d'or (Modélisation par éléments finis, particule d'or de 24 nm de diamètre, champ incident de longueur d'onde 676 nm).

Le facteur d'exaltation Raman calculé dans cette configuration peut alors atteindre 10^{10} à 10^{12} dans le cas de sphères quasi-jointives, pour les points chauds d'exaltation particulièrement localisés dans les interstices ou les jonctions entre particules. Cet effet de jonctions au sein de la structure exaltante est remarquable et pourrait permettre d'expliquer une observation effectuée en SERS macroscopique : au cours de ces expériences il est en effet courant de recourir à un processus d'agrégation des particules pour activer les colloïdes, cette pratique ayant pour origine l'observation que seules les particules de taille relativement importante semblent présenter une activité SERS. A la lumière des calculs de dipôles couplés effectués par Xu et al.[17], on peut effectivement postuler que l'activité particulière de ces grosses structures pourrait être liée à la présence de nombreuses jonctions et interstices entre particules élémentaires agrégées. L'influence de la morphologie des particules sur l'exaltation du champ est aussi discutée dans cet article. Par exemple, la présence d'une protubérance en pointe sur une sphère (Figure I-7c) augmente de 5 à 6 ordres de grandeur (pour le cas d'une pointe formant un angle de 60°) l'exaltation calculée par rapport au cas d'une bille parfaite atteint ainsi 10^{11} . Le facteur lié à la géométrie "en pointe" est aussi plus important que celui obtenu pour une protubérance semi-sphérique, au maximum de 10^7 .

Une certaine attention a aussi été accordée à la description des structures plus complexes de type fractales que forment les agrégats lorsqu'ils coalescent en solution, et qui sont largement utilisés expérimentalement comme substrat exaltant. L'intérêt particulier de la modélisation de ces agrégats type colloïdes est lié aux nombreuses études SERS de molécules uniques conduites sur de tels systèmes alors que leurs interprétations restent très compliquées et controversées [18].

I-3-4 L'effet chimique

L'excitation de CT (charge transfert) a occupé une place prioritaire dans la théorie et l'expérience de SERS. Par exemple, dans son ouvrage, Kerker [19] consacre un chapitre au mécanisme de CT. Il faut cependant préciser que tous les mécanismes de CT discutés dans la littérature sont des variantes du processus de Raman de résonance. Il faudrait donc les classer dans le groupe de SERRS (surface enhanced resonant Raman

scattering). De multiples mécanismes de CT discutés dans [19] et beaucoup d'autres publications [20], peuvent être regroupés dans deux catégories :

1. Le premier cas général des phénomènes de CT implique le transfert d'un électron à partir du niveau de Fermi du métal à une orbite moléculaire non occupée de la molécule sonde ou vice versa [21], comme illustré sur la Figure I-9. La preuve pour ce type d'excitation a été principalement obtenue à partir des expériences électrochimiques [22].
2. Le deuxième cas du CT est la production de diffusion Raman résonante par les complexes métalliques formés avec la molécule adsorbée.

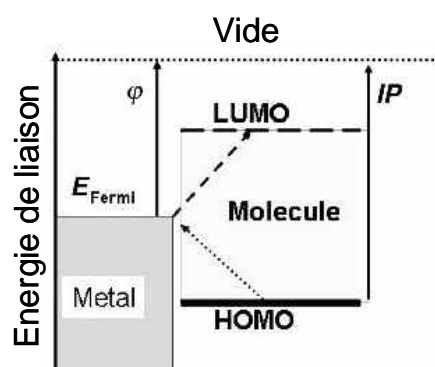


Figure I-9 - Diagramme d'énergie illustrant l'énergie de bandes de la nanostructure du métal et l'espace HOMO-LUMO de la molécule adsorbée.

L'excitation de laser provoque la possibilité d'une transition de charges entre le niveau de Fermi de la nanostructure du métal et le niveau LUMO de la molécule adsorbée, et le transfert de métal-à-molécule ou de molécule-à-métal [20,21]. Ce dernier est illustré sur la figure I-9, où IP est le potentiel d'ionisation de l'adsorbant, ϕ est la fonction de travail du métal, et le niveau d'énergie de Fermi se situe entre les énergies HOMO et LUMO de la molécule sonde.

Pour que le CT ait lieu, la molécule doit être chemisorbée sur le substrat du métal. La ligne entrante de laser pourrait être en résonance avec la transition électronique (par exemple, transition de métal-molécule), produisant un cas de diffusion Raman résonante (RRS). La ligne pourrait être également en résonance avec la bande d'absorption de plasmons des nanostructures de la surface, provoquant l'exaltation électromagnétique et l'observation de SERRS. Clairement, l'effet est limité à la première couche de molécules adsorbées, appelé effet de première-couche.

La molécule peut être chimiquement adsorbée sur la particule du métal, donc formant une nouvelle liaison chimique qui serait observable dans le spectre de SERRS. Il a alors été proposé que les excitations CT entre le métal et les molécules adsorbées pouvaient provoquer une exaltation supplémentaire de l'ordre de 10^2 [22].

Un excellent exemple de l'observation du CT a été faite par Creighton [23]. Des résultats pris du travail de Creighton sont affichés sur la Figure I-10. La diffusion Raman (RS) d'une solution 20% aqueuse de pyridine excitée avec le rayonnement laser de 647nm est montrée comme spectre de référence.

Le spectre SERS de la pyridine chemisorbée sur l'électrode rugueuse d'argent enregistrée à -0.4 V est similaire au spectre ordonné de RS, bien qu'il y ait des changements (déplacements de fréquence) dus à la sorption chimique sur la surface d'argent. Les spectres supérieurs sont les spectres de SERS de la même pyridine chemisorbée sur l'électrode d'argent quand le potentiel est -1.4 V et sur un colloïde de Cu.

Au potentiel négatif de l'électrode d'Ag, une contribution de CT semble être possible. Le spectre montre également la contribution de RRS qui peut être extraite à partir des intensités observées pour les espèces a_1 de la symétrie. Ce spectre est en effet un spectre Raman de résonance de surface-exaltée et doit être appelé SERRS. On observe notamment un spectre identique sur le cuivre aux potentiels négatifs et sur les colloïdes de cuivre contenant un excès des ions BH_4^- , qui est le spectre donné sur la partie supérieure de la Figure I-10.

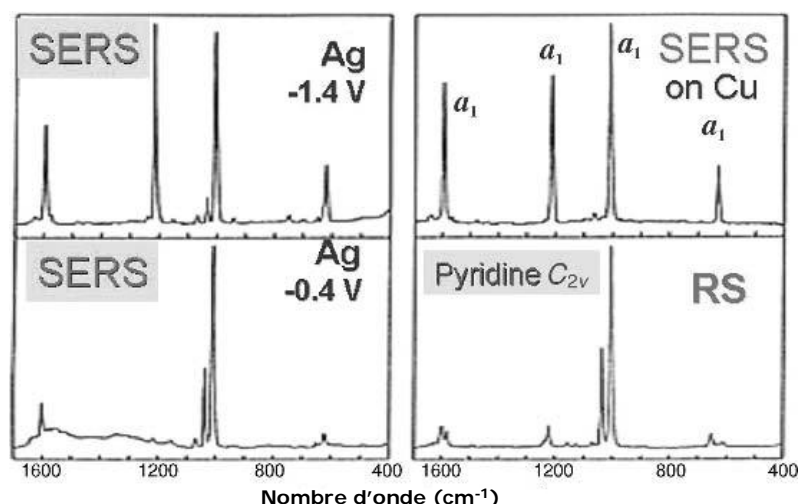


Figure I-10 - Résultats spectroscopiques, pris du travail de Creighton, pour illustrer l'observation du transfert de charge pour la pyridine sur les surfaces exaltantes de cuivre et d'argent [23].

Creighton *et al.* donnent une explication sur la nature particulière des quatre modes intenses a_1 observés sur les spectres sur la Figure I-10, mais n'expliquent pas pourquoi d'autres vibrations de symétrie a_1 attendues pour des raisons théoriques et de symétrie (théorie des groupes) ne sont pas sélectivement exaltées par le processus de Raman de résonance associé à la transition de transfert de charge du métal à l'une des deux plus basses orbitales inoccupées de la pyridine. Ces observations peuvent être expliquées par un mécanisme Raman de résonance dans lequel soit (a) les états électroniques de la molécule sonde seraient décalés et élargis par leur interaction avec la surface ou (b) les nouveaux états électroniques qui résultent de la chimisorption serviraient comme des états intermédiaires résonants pour la diffusion Raman.

Il peut aussi se produire que l'orbite moléculaire la plus occupée (HOMO, en anglais : highest occupied molecular orbital) et la plus basse orbite moléculaire inoccupée (LUMO, en anglais : lowest unoccupied molecular orbital) de la molécule adsorbée soient symétriquement disposées par rapport à l'énergie de Fermi (figure I-9). Dans ce cas, les excitations liées aux transferts de charge (du métal à la molécule ou vice versa) peuvent se produire à environ la moitié de l'énergie des excitations intramoléculaires de l'adsorbant. Les molécules généralement étudiées par SERS ont typiquement leurs excitations électroniques dans le proche ultraviolet qui projettent les excitations de transfert de charge de ce modèle simple dans la région visible [20].

1-3-5 Substrats « SERS-actifs »

Pour que les effets décrits précédemment se produisent, les particules métalliques ou les corrugations des surfaces doivent être comprises entre 10 et 100 nm de diamètre. Il est aussi nécessaire que la molécule d'intérêt s'y approche (figure I.5). Il y a ainsi diverses manières de préparer des substrats SERS-actifs. Les techniques les plus classiquement employées pour produire les nanoparticules sont listées dans le Tableau 1. Les colloïdes d'argent ou d'or, les films minces et les électrodes sont les substrats les plus utilisés [24].

Tableau I-1 – Techniques (non exhaustives) utilisées pour la fabrication de substrats SERS actifs

Méthode	Description
Electrochimie	Feuilles métalliques électrochimiquement oxydées puis réduites selon des cycles voltamétriques afin d'augmenter la rugosité de la surface.
Réduction chimique de sels métalliques	Colloïdes métalliques produits par la réduction de sels d'argent ou d'or par des produits chimiques
Evaporation	Dépôts par voie physique (évaporation sous vide ou pulvérisation cathodique) de métaux sur différents supports.
Gravure chimique	Des acides sont utilisés pour éroder la surface des feuilles
Revêtement métallique	solutions colloïdales d'argent ou d'or déposées puis séchées sur différents substrats
nanolithographie	Couches minces métalliques nanolithographiées (bombardement électronique ou ionique) afin de « dessiner » des motifs de tailles nanométriques (bâtonnets, nanoparticules,...) sur des surfaces.

Actuellement, de nombreux types de substrats SERS-actifs sont utilisés dans les applications SERS. A titre d'exemple, citons les électrodes dont la rugosité est augmentée électrochimiquement [25,26], les solutions colloïdales d'argent chargées négativement ou positivement [27,28], les feuilles d'argent gravées par traitement acide [29], des films métalliques formés par évaporation thermique [30], etc. Cependant les

électrodes qui sont rendues rugueuses de manière électrochimique offrent beaucoup d'avantages par rapport à d'autres substrats. Ces points forts incluent la possibilité de contrôler le potentiel et ainsi la gravure, la possibilité d'obtenir de grandes surfaces propres et reproductibles pour chaque analyse, et la possibilité de fabriquer des zones sur l'électrode de travail de dimension comparable au faisceau d'analyse de la micro-sonde Raman. Mais comme nous le savons, la sensibilité obtenue par cette méthode électrochimique n'est pas aussi bonne en comparaison aux autres substrats SERS, ceci étant dû à la limitation de la méthode d'oxydation/réduction électrochimique.

I-4 Quelques exemples d'Applications de la spectroscopie SERS

Les applications de la diffusion Raman SERS dans différents domaines et en particulier en biophysique-biochimie et biomédical jusqu'au milieu des années 90 sont récapitulées dans plusieurs articles de revues [31]. Ils décrivent des expériences SERS réalisées sur des acides aminés et des peptides, sur des bases de purine et de pyrimidine, mais également sur des macromolécules telles que des protéines, l'ADN et l'ARN. Le SERS a également été étudié sur beaucoup de biomolécules intrinsèquement « colorées » tels que des chlorophylles et d'autres colorants, aussi bien que des molécules contenant des chromophores telles que des protéines.

Dans le médicales et concernant le SERS, on peut mentionner la détection des drogues stimulantes [32] et l'analyse sélective de l'interaction des médicaments anticancéreux avec l'ADN [33]. Le SERS est donc non seulement intéressant comme méthode de détection ultra-sensible et de caractérisation structurale de biomolécules, mais aussi pour étudier les processus biophysiques. Par exemple, le SERS peut être employé pour surveiller le transport de molécules à travers des membranes. A titre d'exemple, les résultats prouvent que la spectroscopie SERS permet de quantifier le mouvement de différentes molécules à travers une membrane et il est alors possible de remonter à « l'heure d'arrivée » et au taux de croissance et de concentration dans la solution de réception (utilisation de solution d'argent colloïdale) [34].

Une autre application de la spectroscopie SERS est la détection et l'identification des neurotransmetteurs. La figure I-11 montre des spectres de diffusion Raman SERS de la dopamine et norépinephrine dans une solution aqueuse de colloïdes d'argent. Les spectres SERS de ces deux neurotransmetteurs ont été mesurés aux concentrations comprises entre 5×10^{-6} et 5×10^{-9} M avec des temps d'accumulation plus courts que 0.025 s [35]. Les volumes sondés étaient de l'ordre de 200 μ L, qui donnent après calcul moins de 10^6 molécules contribuant au signal de Raman.

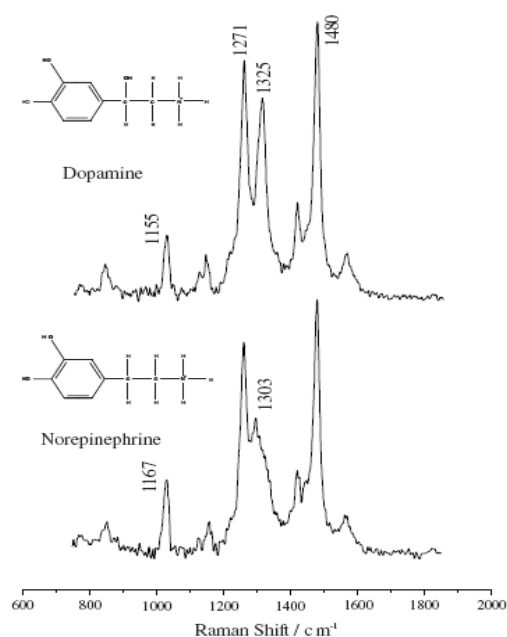


Figure I-11 - Spectre SERS des neurotransmetteurs dans une solution colloïdale d'argent [35]

Un autre exemple présenté dans ce chapitre est l'utilisation du SERS pour la réalisation de capteurs de glucose développés par Van Duyne et collaborateurs, capteurs qui permettent une détection continue et en temps réel de glucose [36]. Les capteurs SERS de glucose pourraient être probablement implantés dans le corps humain (le capteur étant alors relié à un spectromètre Raman portable par l'intermédiaire d'une fibre optique). La détermination du glucose en utilisant des capteurs SERS illustre bien les avantages des techniques de détection basées sur la mesure directe du spectre caractéristique pour le substrat analysé. De nombreuses études ont été réalisées au cours des dernières années dans le développement de capteurs, peu invasifs, biologiquement compatibles et fournissant une information en temps réel.

La détection de différents agents biologiques (virus, champignons, bactéries et les spores bactériennes) est une autre application possible pour la spectroscopie SERS. L'identification rapide et précise de bioagents est importante afin de faciliter les actions appropriées en cas d'attaque biologique. Il est particulièrement important pour la détection des spores de type *Bacillus anthracis*, un agent pathogène dangereux intervenant dans la maladie de l'anthrax [37],[38]. Les procédures SERS pour la détection de ces spores sont généralement basées sur la détection des dipicolinates de calcium, qui existent dans la couche protectrice du spore et qui représentent environ 10% du poids sec des spores. Zhang et al. ont montré que le dipicolinate de calcium peut être extrait des spores par traitement ultrason dans de l'acide nitrique, puis détecté par la spectroscopie SERS. La figure I-12 montre un exemple de mesure du spectre SERS [37]. L'ensemble de la procédure a pris 11 min (la période d'acquisition du spectre Raman est seulement de quelques secondes) et la limite de détection est de $2,6 \times 10^3$ spores, au-dessous de la dose infectieuse de 10^4 . Il faut noter que pour la détection de l'anthrax avec la spectroscopie SERS, la limite de détection et le temps de l'analyse sont

acceptables d'un point de vue pratique. En effet, quand la détermination d'anthrax est rapide, la limite de détection des spores est élevée, et vice versa.

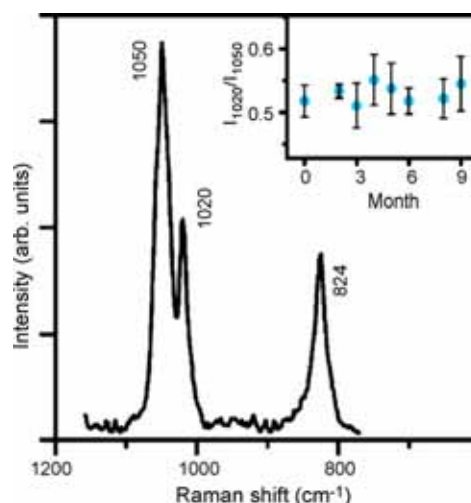


Figure I-12 - spectres SERS de 3×10^{-14} M de spores de *Bacillus subtilis* ($3,6 \times 10^3$ spores dans $0.2 \mu\text{L}$ de 0.02M HNO_3). Le médaillon montre la variation avec le temps du rapport d'intensité (I_{1020}/I_{1050}) pour des substrats différents. Excitation Laser : 785 nm, 50mW, temps d'acquisition par spectre 10 s [37].

Une approche intéressante pour l'identification des micro-organismes (bactéries, virus) est la mesure du spectre SERS de l'ensemble de l'organisme [39]. Avec son mécanisme d'exaltation spécifique, la spectroscopie SERS sonde seulement les parties de micro-organismes qui sont près de la surface. Les parois des cellules bactériennes diffèrent en composition par rapport à la bactérie elle-même, les spectres SERS présentent alors une plus grande différenciation des espèces que leurs spectres correspondants non-SERS [40]. Récemment, de nombreux groupes ont montré que l'identification de la grande variété de bactéries peut être fondée sur le spectre de SERS [41].

I-5 Conclusion

Dans ce premier chapitre nous avons fait une rapide présentation de la spectroscopie Raman, par l'intermédiaire de son développement classique, puis nous avons introduit les effets d'exaltation de surface et leurs origines, en particulier celles liées à la résonance des plasmons localisés et du transfert de charge entre le substrat et la molécule sonde. Nous avons poursuivi en détaillant les différentes stratégies de fabrication, voire de synthèse de substrats actifs en spectroscopie Raman SERS, avant de terminer par la présentation de quelques applications du SERS pour la détection de molécules biologiques. Nous sommes conscients de n'avoir pas été exhaustifs. En effet, nous avons fait le choix de présenter uniquement les points que nous pensions importants pour la compréhension de la suite de notre travail, et ainsi laisser de côté des développements non moins intéressants mais que nous n'aborderions pas dans ce travail de thèse. Néanmoins, régulièrement au travers des références bibliographiques, nous renvoyons le lecteur curieux d'en savoir plus, vers différents ouvrages.

Bibliographie

- [1] (a) C.V. Raman, R.S. Krishnan, *Nature* 121 (1928) 501; (b) C.V. Raman, *Indian J. Phys.* 2 (1928) 387.
- [2] (a) L. Novotny, B. Hecht, *Principles of Nano-Optics*. Cambridge University Press. 2006. (b) D.A. Long, *Int. Rev. Phys. Chem.* 7 (1989) 317; (c) D. Bougeard, H. Hamaguchi, L.D. Ziegler, *J. Raman Spectrosc.* 34(2003) 97.
- [3] K.S. Krishnan, in: A. Anderson (Ed.), *The Raman Effect*, Marcel Dekker Inc., New York, 1971, p. 5.
- [4] G. Turrell, in: G. Turrell, J. Corset (Eds.), *Raman Microscopy, Developments & Applications*, Academic Press (Harcourt Brace & Company), London/New York, 1996 (Chapter 1).
- [5] M. Fleischmann, P.J. Hendra, A.J. McQuillan, *Chem. Phys. Lett.* 26 (1974)163.
- [6] M.G. Albrecht, J.A. Creighton, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977)5216.
- [7] D.I. Jeanmarie, R.P. Van Duyne, *J. Electroanal. Chem.* 84 (1977) 1.
- [8] K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp, L.T. Perelman, I. Itzkan, R.R. Dasari, et M. Feld, *Single Molecule Detection using Surface-enhanced Raman Scattering (SERS)*, *Phys. Rev. Lett.* 78(9), (1997) 1667.
- [9] S. Nie et S.R. Emory, *Probing Single Molecules and Single Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering*, *Science* 275 (1997) 1102.
- [10] A.W. Adamsom, *Physical Chemistry of Surfaces*, JohnWiley&Sons, Inc., New York, 1990.
- [11] R. Franchy, *Surface and bulk photochemistry of solids*, *Repo. Progr. Phys.* 61 (1998)691–753.
- [12] J.A. Sanchez-Gil, J.V. Garcia-Ramos and E.R. Mendez, *Electromagnetic mechanism in surface-enhanced Raman scattering from Gaussian-correlated randomly rough metal substrates*, *Opt. Express* [online computer file], 10 (2002) 879–886.
- [13] (a) B.D. Alexander, T.J. Dines, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 3310;(b) A. Otto, *J. Raman Spectrosc.* 36 (2005) 497; (c) R.L. Garrell, *Anal. Chem.* 61 (1989) A401;(d) A. Campion, P. Kambhampati, *Chem. Soc. Rev.* 27 (1998) 241; (e) G.C. Schatz, *Acc. Chem. Res.* 17 (1984) 370;(f) M. Kerker, *Acc. Chem. Res.* 17 (1984) 271. (b) K. Kneipp, Y.Wang, H. Kneipp, L.T. Perelman, I. Itzkan, R.R. Dasani,
- [14] M. Moskovits, *Rev. Mod. Phys.*, 57 (1985)783.
- [15] Z.Q. Tian, B. Ren, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 106 (2002) 37

- [16] Claudine Courjon, Daniel et Bainier Le champ proche optique, théorie et applications; Springer : 2001.
- [17] H. Xu, J. Aizpurua, M. Kall, et P. Apell, Electromagnetic contributions to singlemolecule sensitivity in surface-enhanced Raman scattering, *Phys. Rev. E* 62(3) (2000)4318.
- [18] S. Corni et J. Tomasi, Enhanced response properties of a chromophore physisorbed on a metal particle, *J. Chem. Phys.* 114(8),(2001) 3739.
- [19] M. Kerker, (ed), *Selected Papers on Surface-enhanced Raman Scattering*, SPIE,Bellingham, WA, 1990.
- [20] J.R. Lombardi, R.L. Birke, T. Lu and J. Xu, Charge-transfer theory of surface enhanced Raman spectroscopy: Herzberg–Teller contributions, *J. Chem. Phys.* 84 (1986), 4174–4180.
- [21] J.F. Arenas, D.J. Fernandez, J. Soto, I. Lopez-Tocon and J.C. Otero, Role of the electrode potential in the charge-transfer mechanism of surface-enhanced Raman
- [22] B.N.J. Persson, On the theory of surface-enhanced Raman scattering, *Phys. Lett.* 82 (1981) 561–565.
- [23] J.A. Creighton, The resonance Raman contribution to SERS: pyridine on copper or silver in aqueous media, *Surf. Sci.* 173 (1986)665–672.
- [24] J. M. Reyes, H. Barr, N.Stone Photodiagnosis and Photodynamic Therapy 2 (2005) 223–233
- [25] K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp, L.T. Perelman, I. Itzkan, *Phys. Rev. Lett.*78 (1997) 1667.
- [26] J. Chowdhury,M. Ghosh, T.N. Misra, *Spectrochim. Acta Part A.* 56 (2000) 2107.
- [27] S. Sanchez-Cortes, J.V. Garcia-Ramos, *Surf. Sci.* 473 (2001) 133.
- [28] D. Wu, Y. Fang, *J. Colloid Interface Sci.* 265 (2003) 234.
- [29] Y. Wu, B. Zhao, W. Xu, G. Li, B. Li, *Langmuir* 15 (1999) 1247.
- [30] E. Hesse, J.A. Creighton, *Chem. Phys. Lett.* 303 (1999) 101.
- [31] (a)Cotton T M 1985 *Surface and Interfacial Aspects of Biomedical Polymers* ed J Andrade (New York: Plenum)p 161 (b) Koglin E and Sequaris J M 1986 *Top. Curr. Chem.* 134 (1). (c) Cotton T M 1988 *Spectroscopy of Surfaces* ed R J H Clark and R E Hester (New York: Wiley) p 91 (d) Paisley R F and Morris M D 1988 *Prog. Anal. Spectrosc.* 11 (111). (f)Cotton T M, Kim Jae-Ho and Chumanov G D 1991 *J. Raman Spectrosc.* 22 729
- [32] Ruperez A, Montes R and Laserna J J , *Vib. Spectrosc.* 2(1991) 145

- [33] Nabiev I, Baranov A, Chourpa I, Beljebbar A, Sockalingum G D and Manfait M, J. Phys. Chem. 99 (1995)1608
- [34] Wood E, Sutton C, Beezer A E, Creighton J A, Davis A F and Mitchell J C, Int. J. Pharmaceutics 154 (1997)115
- [35] Kneipp K, Wang Y, Dasari R R and Feld M S 1995 Spectrochim. Acta A 51 A 481
- [36] O. Lyandres, N.C. Shah, C.R. Yonzon, J.T. Walsh Jr., M.R. Glucksberg, R.P. van Duyne, Anal. Chem. 77 (2005) 6134.
- [37] X. Zhang, M.A. Young, O. Lyandres, R.P. van Duyne, J. Am. Chem. Soc. 127 (2005) 4484
- [38] X. Zhang, J. Zhao, A.V. Whitney, J.E. Elam, R.P. van Duyne, J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 10304.
- [39] V.P. Drachev, V.M. Shalaev, Topics Appl. Phys. 103 (2006) 351.
- [40] W.R. Premasiri, D.T. Moir, M.S. Klemperer, N. Krieger, G. Jones, L.D. Ziegler, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 312.
- [41] R.M. Jarvis, A. Brooker, R. Goodacre, Faraday Discuss. 132 (2006) 281.

SERS ET NANOPARTICULES d'OR et D'ARGENT :

Synthèse, greffage et spectroscopies vibrationnelles

II-1 Introduction	p35
II-2 Les nanoparticules d'or	p36
II-2-1 synthèse des nanoparticules d'or.....	p37
II-2-2 dispersion de tailles : microscopie électronique à transmission (MET) et diffusion dynamique de la lumière (DLS)	p38
III-2-3 Stabilité de la solution colloïdale, potentiel Zêta	p41
II-3 Greffage des nanoparticules d'or sur le verre	p41
II-3-1 Concentration des solutions colloïdales : centrifugation.....	p42
II-3-2 Protocole de Silanisation	p42
II-3-3 Caractérisation des surfaces par spectroscopie XPS	p43
II-3-4 Microscopie à force atomique	p48
II-3-5 Microscopie électronique à balayage	p49
II-3-6 Etude des courbes d'extinction des nanoparticules	p52
II-3-7 Exaltation SERS sur nanoparticule d'Or greffées sur verre	p55
II-4 Nanoparticules d'Argent	p59
II-4-1 Synthèse des colloïdes d'argent.....	p59
II-4-2 Microscopie électronique à transmission, dispersion de taille, potentiel zêta ..	p61
II-4-3 Procédure de Silanisation	p63
II-4-4 Effet de la température lors du greffage	p66
II-4-5 du temps d'immersion sur la morphologie des substrats SERS	p67
II-4-6 Spectres d'absorption des nanoparticules.....	p67
II-4-7 Mesures de diffusion SERS	p70
II-5 Conclusion	p75
Bibliographie	p77

II-1 Introduction

L'application des nanomatériaux et nanostructures à l'échelle nanométrique, généralement comprise entre 1 à 100 nanomètres, engendre un nouveau domaine : les nanosciences et nanotechnologies. Ces nanomatériaux peuvent fournir des solutions à des défis technologiques et environnementaux dans les secteurs de la transformation d'énergie solaire, la catalyse, la médecine et le traitement de l'eau pour ne citer que quelques exemples [1].

Les nanomatériaux montrent souvent des propriétés physiques, chimiques et biologiques uniques par rapport à leurs macro-homologues. Ainsi la synthèse de nanoparticules de métaux nobles, reste un domaine d'intérêt important pour des applications dans la catalyse, l'électronique, l'optique, l'environnement, et les biotechnologies [2]. L'or, l'argent, et le cuivre ont été utilisés principalement pour la synthèse de nanoparticules, qui sont utiles dans plusieurs domaines, par exemple l'étiquetage biologique, la photonique, la détection SERS [3], etc.

La possibilité d'utilisation des dispersions colloïdales d'or ou d'argent dans des solutions aqueuses pour améliorer la diffusion Raman a été démontrée par Creighton et al. (voir chapitre I). L'interaction de la lumière avec des nanoparticules d'or est dominée par de fortes résonances optiques dues à l'excitation des plasmons locaux de surface [4]. Une des conséquences principales de l'excitation de plasmons, est le champ électromagnétique fort créé à la surface des nanoparticules, ce qui est utile dans l'amélioration de la sensibilité de la spectroscopie Raman dans la détection (bio) moléculaire [5]. En particulier, des particules d'or assemblées sur des substrats solides sont des outils souples pour la détection par spectrométrie SERS. Cependant l'intensité de la diffusion Raman SERS est fortement dépendante de la taille et la forme des nanoparticules ainsi que la distance et la séparation inter-particules, ce qui nécessite la maîtrise du protocole de fabrication [6].

Récemment, l'assemblage de nanoparticules sur des matériaux pour former des réseaux d'une, deux et trois dimensions (1-D, 2-D et 3-D) pour l'utilisation comme substrats SERS-actifs a suscité un intérêt considérable. Les raisons de cet intérêt sont liées à leurs propriétés d'exaltation fortes et reproductibles, la facilité de les fabriquer et leur relative stabilité [7]. Ainsi de nombreuses approches ont été proposées dans la littérature afin d'optimiser l'efficacité de la diffusion SERS par des particules d'or en suspension colloïdales puis assemblées sur des substrats, tout particulièrement en deux dimensions (2D) [8].

La stratégie tracée dans ce chapitre, est basée sur l'utilisation de particules de taille nanométrique d'or et d'argent en dispersion colloïdale puis déposées afin de former un réseau 2D, tout en contrôlant la morphologie de la surface ainsi fabriquée. L'auto-assemblage de monocouches de particules d'or et d'argent sur des substrats préalablement traités par des organosilanes produit des surfaces de grande dimension et qui vont s'avérer être très actives pour la diffusion Raman SERS. Les réseaux 2D de

nanostructures bien préparés vont ainsi fournir une distribution uniforme des "points chauds". Notons que dans notre configuration, le « point chaud » pourra-être défini comme l'endroit de grande proximité entre deux nanoparticules, distantes de moins de quelques nanomètres [8].

Dans ce travail de recherche, des nanoparticules d'or et d'argent synthétisées au laboratoire ont d'abord été caractérisées par diffusion dynamique de la lumière (DLS) et par microscopie électronique à transmission (TEM), afin de caractériser les dimensions des particules. Puis, des lames de verre fonctionnalisées (monocouche d'organosilane) ont été immergées dans des solutions de nanoparticules d'or et d'argent avec des temps d'immersion variables, et des températures comprises entre 30 à 60°C. La formation et la stabilité des surfaces en verre silanisées ont été caractérisées par spectroscopie photoélectronique de rayon-X (XPS). Les surfaces couvertes de nanoparticules immobilisées ont été caractérisées par spectroscopie optique (UV-vis), microscopie à force atomique (AFM) et microscopie électronique à balayage (SEM). L'activité SERS des surfaces a été comparée en employant deux techniques, nommées dans ce travail par « dip » et « dip & dry ». Ces deux approches consistent à mesurer le spectre Raman directement dans une solution, ou après séchage respectivement. Une solution aqueuse de cristal violet (CV) 10^{-6} M nous a servi comme solution test, et molécules sondes (voir Figure II.1). Nous avons également considéré l'impact de la morphologie de la surface, en l'examinant grâce aux deux techniques « dip » et « dip & dry ».

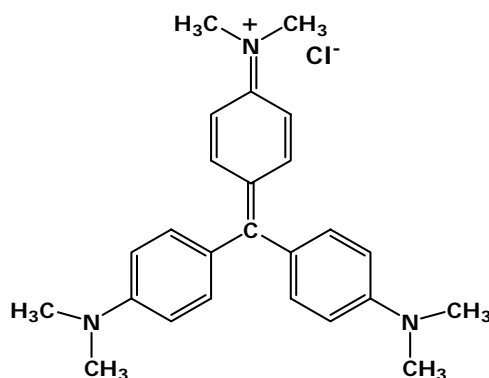


Figure II.1 : structure moléculaire du cristal violet (CV)

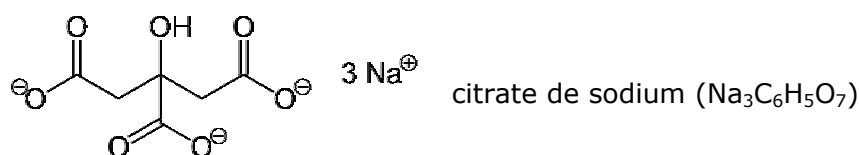
II-2 - Les nanoparticules d'or

L'acide citrique (acide 2-hydroxy-1,2,3-Propanetricarboxylique) de formule ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), a été largement employé pour la synthèse de nanoparticules d'or. En particulier la méthode de réduction des sels d'or, rapportée par *Turkevich et al* [9], et modifiée par *Frens*. Ils décrivent une méthode de synthèse des nanoparticules d'or très mono-disperse avec des tailles comprises entre 16 nm et 150 nm [10]. Elle est aujourd'hui une des méthodes classiques de synthèse des nanoparticules d'or [10][15].

Notons que le citrate de sodium sera à la fois un agent de réduction et un agent stabilisateur. Dans ce travail nous décrirons successivement les voies de synthèse utilisées pour la fabrication des colloïdes d'or. Les synthèses et les protocoles de greffage présentés dans ce chapitre sont des optimisations importantes des protocoles décrits dans la littérature [16].

II-2-1 – synthèse des nanoparticules d'or

Les solutions Colloïdales d'or ont été préparées par réduction de l'acide chloraurique (HAuCl_4) avec le citrate de sodium (voir figure ci dessous). Typiquement, dans le processus de réduction thermique, deux solutions sont préalablement préparées. Signalons que tous les produits commerciaux ont été utilisés sans préparation ni purification particulière.



- La solution 1 est un mélange de 1% en masse de HAuCl_4 dans de l'eau distillée à température ambiante (10 ml d'eau + 0,10 g de HAuCl_4 Aldrich).
- La solution 2 est quant à elle un mélange de 38,8 mM de Citrate de Sodium dans de l'eau distillée à température ambiante. (Citrate de Sodium Aldrich).

Une fois les solutions 1 et 2 préparées, 90 mL d'eau sont portés à ébullition sous forte agitation (maximum des possibilités de notre système d'agitation magnétique), puis 1 mL de solution 1 est ajouté à l'eau bouillante. Après une minute d'homogénéisation, 1,5 mL de solution 2 sont ajoutés goutte à goutte (environ 2 minutes), l'ensemble restant à ébullition, sous forte agitation. Ces conditions sont maintenues plus de 10 minutes (pour obtenir des colloïdes dont le diamètre avoisine les 22 nm), ce qui se traduit par un changement de couleur de la solution. Celle-ci se trouble et prend une teinte rubis rouge. La solution est refroidie par convection naturelle jusqu'à température ambiante, toujours sous forte agitation durant environ 2 heures. La figure II.2 présente de manière schématique le protocole de préparation de la solution colloïdale d'or par la méthode thermique de réduction de sel d'or par le citrate.

Lors de la réaction, les ions citrates ont agi en tant que réducteur mais aussi comme stabilisateur pour les nanoparticules, ce qui évite l'agrégation. Les particules synthétisées par cette méthode sont presque mono-disperses, sphériques et d'une taille contrôlée par la concentration initiale du réactif, le temps de réaction et la vitesse de refroidissement.

En effet, si l'on refroidit la solution colloïdale dans un bain de glace toujours sous agitation pendant 2 heures, on aboutit à une distribution de taille centrée autour de 5nm de diamètre.

La figure II-3 présente une photo des solutions de colloïdes d'or de gauche à droite : (a) solution refroidie dans un bain de glace avec une distribution de diamètre autour de 5 nanomètres ; (b) solution refroidie par convection naturelle ; (c) solution b) après centrifugation.

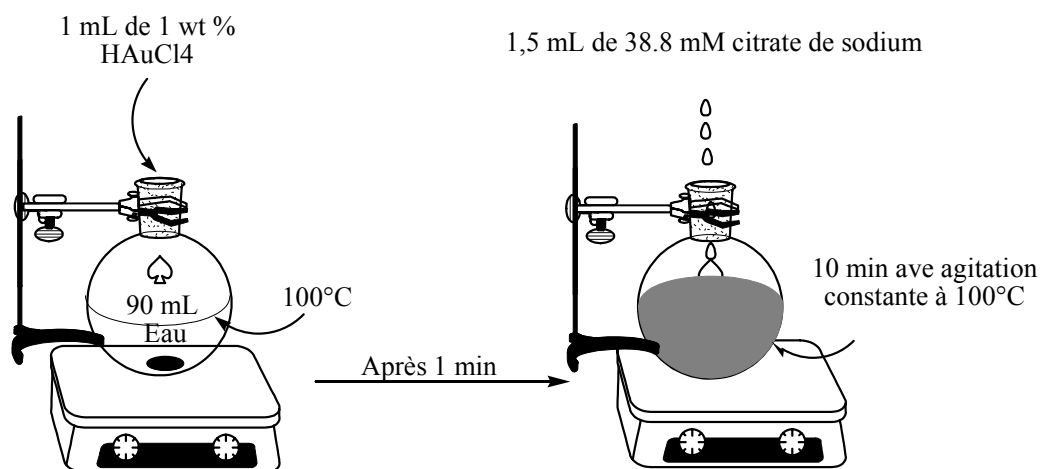


Figure II-2 - Protocole de préparation des colloïdes d'or par la méthode proposée par Turkevich.



Figure II-3 - Les solutions de colloïdes d'or de gauche à droite (a) diamètre moyen de 5 nm, (b) diamètre moyen de 22 nm, (c) solution de colloïdes d'or après centrifugation

II-2-2 – dispersion de tailles : microscopie électronique à transmission (MET) et diffusion dynamique de la lumière (DLS)

Les particules synthétisées par la réduction des sels d'or par le citrate sont en grande partie des sphères dont la distribution est relativement mono-disperse. Leur taille est contrôlée par la concentration initiale des réactifs [16]. Une forte concentration de citrate diminue les diamètres des nanoparticules d'or [17],[18].

La caractérisation de taille des colloïdes d'or est de grande importance dans notre projet. Nous devons nous assurer que les particules sont homogènes en diamètre et qu'il n'y avait aucun ou peu d'agrégats dans la dispersion. La caractérisation de taille est

généralement faite à l'aide de la microscopie électronique à transmission. Bien que cette technique soit une excellente et unique approche pour la visualisation des particules, elle est limitée d'un point de vue statistique. En effet, seulement quelques dizaines voire centaines de particules sont mesurées.

Pour déterminer la taille des nanoparticules, les solutions colloïdales ont donc été analysées par diffusion de la lumière (DLS). La diffusion dynamique de la lumière (DLS) est une technique non invasive extrêmement performante pour mesurer la taille des nanoparticules dans une solution colloïdale. Cette technique mesure les fluctuations d'intensité de la lumière diffusée en fonction du temps par les particules en suspension soumises au mouvement brownien. L'analyse de ces fluctuations d'intensité tient compte de la détermination des coefficients de diffusion, qui rapportent à leur tour de la dimension des particules par l'application de l'Équation de Stokes-Einstein.

Toutes les mesures rapportées dans ce travail ont été réalisées sur un Zetasizer (modèle NanoS Zetasizer) à 20-25°C. Le Zetasizer contient un laser He-Ne 4mW (opérant à une longueur d'onde de 633nm), quant à la lumière diffusée elle est collectée par un détecteur de type photodiode à avalanche sous un angle de 173°. Trois essais ont été effectués sur chaque échantillon.

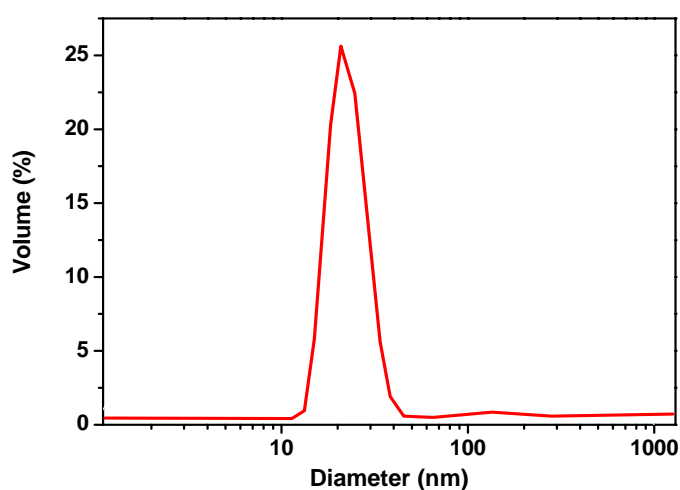


Figure II-4 - Distribution en volume des nanoparticules d'or mesurées par diffusion dynamique de la lumière (DLS).

Généralement, la distribution en intensité mesurée met en évidence la présence d'agrégats dans les échantillons. En effet, les grosses particules diffusent beaucoup plus que les petites. Mais, lorsque la distribution calculée à partir de l'intensité diffusée est convertie en une distribution en volume (figure II.4), on constate que les agrégats (autour de 100-200 nm) sont toujours présents mais en très faible quantité. Il en résulte une dispersion stable de particules d'or avec un diamètre moyen de 22 nm. Notons que la transformation des données d'intensité en volume est réalisée à l'aide de la théorie de Mie en supposant que les particules sont sphériques, et cette conversion exige la connaissance des indices de réfraction ($n = 0.2$) et la valeur de l'absorption ($k = 3.32$)

pour l'or à 633 nm. La distribution en volume obtenue montre que plus de 95% de l'échantillon se compose de petites particules autour de 22 nm.

Avec la microscopie électronique à transmission (Figure II.5), la distribution est évaluée ni sur l'intensité diffusée, ni en volume, mais sur le nombre. Ce mode de comptage accentue encore plus le résultat précédent, où toutes les particules comptées sont petites. Ceci explique la légère différence apparente souvent constatée entre la statistique réalisée par MET (figure II-6), et les valeurs obtenues par DLS.

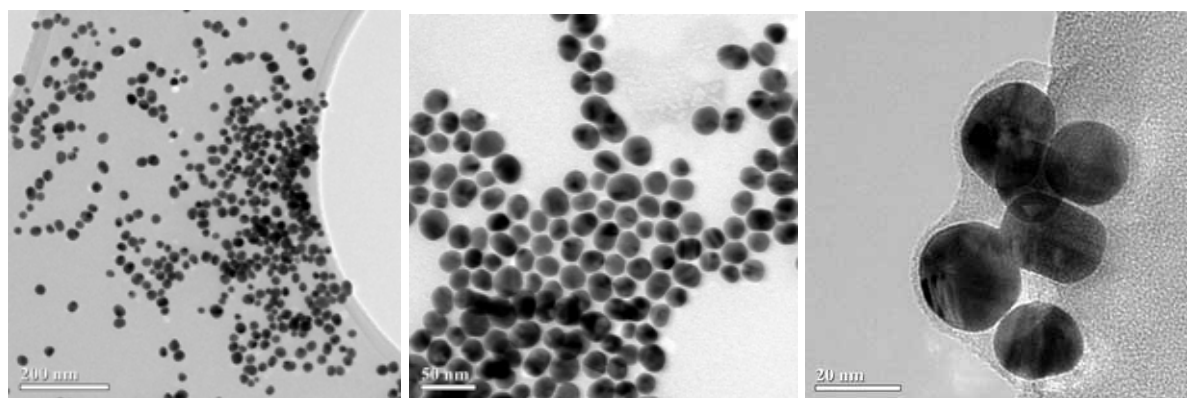


Figure II-5 - Image de microscopie électronique à transmission (TEM) des nanoparticules d'or obtenues par la réduction de HAuCl_4 par le citrate de sodium.

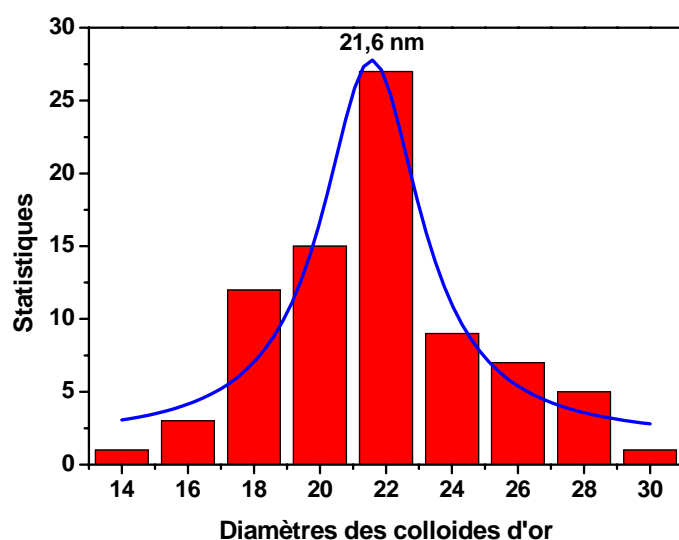


Figure II-6 - Moyenne des diamètres des nanoparticules calculée en nombre, à partir des images de microscopie électronique à transmission.

Dans cette étude, La distribution de tailles reste relativement étroite, les résultats obtenus à partir de la diffusion dynamique de la lumière et de la microscopie électronique sont très semblables.

Signalons que la morphologie de surface des nanoparticules d'or a aussi été observée

directement par MET. Les particules d'or présentent ainsi une surface lisse et une géométrie sphérique (figure II-5).

II-2-3 – Stabilité de la solution colloïdale, potentiel Zêta

Le potentiel Zêta représente la charge globale qu'une particule acquiert dans un milieu spécifique. Il donne une indication de la stabilité potentielle du système colloïdal. En effet, si toutes les particules ont un potentiel zêta négatif ou positif fort, elles se repousseront et il y aura stabilité de la dispersion. Par contre si les particules ont des valeurs de potentiel faible, généralement comprises entre +30 et -30mV, il n'y aura pas assez de forces répulsives pour empêcher les particules de s'agréger, et on observera une instabilité de la dispersion, agrégation et sédimentation.

Un des facteurs les plus importants affectant la charge de surface et par voie de conséquence le potentiel zêta est le pH. Nous avons alors mené une étude sur nos solutions colloïdales d'or en fonction de ce dernier paramètre. Les résultats obtenus sur le Zêtamètre DELSA 440SX (Beckman Coulter) sont présentés figure II-7. A partir de ces résultats, il est apparu que les pH basiques voire neutres étaient favorables pour maintenir nos suspensions colloïdales, ce que nous avons pris en compte dans la suite de notre travail.

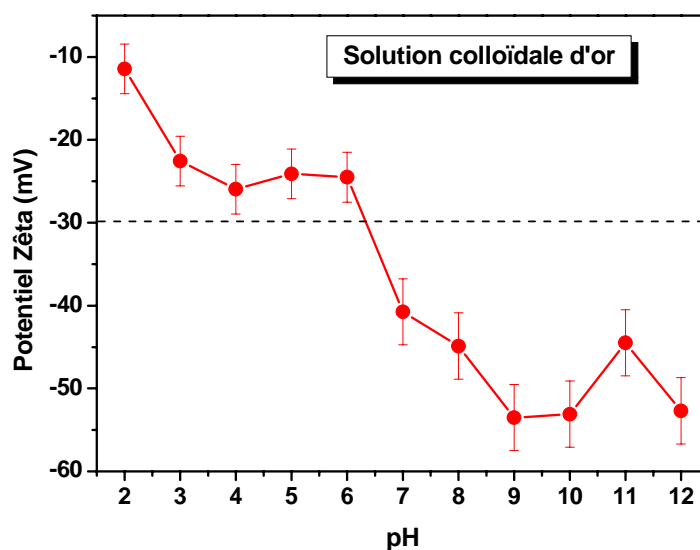


Figure II.7 – Potentiel Zêta des solutions colloïdales d'or en fonction du pH.

II-3 – Greffage des nanoparticules d'or sur le verre

Récemment, une nouvelle méthode de préparation de surfaces actives SERS, combinant les avantages des substrats solides métalliques et des colloïdes, a été développée [19]. Les substrats sont préparés par greffage électrostatique de nanoparticules métalliques sur des lames de verre silanisées. Tout d'abord, les fonctions hydroxyles en surface du verre, ou d'un substrat oxydé sont modifiées par réaction d'un organosilane bi-

fonctionnel. L'organosilane se lie de manière chimique au substrat de verre via les groupements pendants OH, pour former une monocouche auto-assemblée. Le substrat ainsi silanisé est alors immergé dans la solution colloïdale de nanoparticules métalliques qui s'adsorbent par liaisons électrostatiques aux groupements fonctionnels terminaux de l'organosilane.

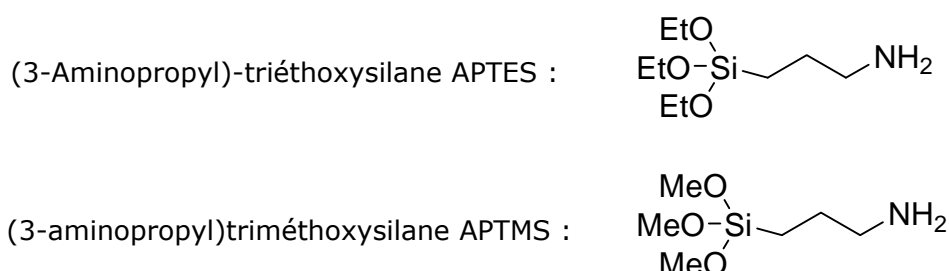
Dans notre travail, nous avons utilisé un silane avec une terminaison amine [20]27]. La procédure de préparation a été optimisée en fonction de la concentration de l'organosilane, de la durée du traitement de silanisation ainsi que du temps d'immersion de la lame silanisée dans la solution colloïdale préalablement concentrée par centrifugation. Enfin les substrats ont tous été testés par diffusion Raman, selon deux protocoles que nous décrivons, les protocoles « dip » et "dip & dry".

II-3-1 – Concentration des solutions colloïdales : centrifugation

Le greffage des nanoparticules peut s'avérer long et délicat, ainsi afin de limiter le temps de manipulation, les solutions colloïdales ont été concentrées par centrifugation. Elles sont placées dans des tubes de 100 ml que l'on centrifuge à 7800 tours par minute, pendant 10 minutes à température ambiante. Au delà de 10 minutes, des risques d'agrégation voire de sédimentation des nanoparticules existent. La solution est ensuite séparée en deux fractions. La figure II.3 présente une photo de la solution de colloïdes d'or après centrifugation.

II-3-2 – Protocole de Silanisation

Les nanoparticules d'or sont adsorbées sur les lames de verre en raison d'interactions électrostatiques entre les charges positives des groupes amines terminaux du silane utilisé, les (3-Aminopropyl)-triéthoxysilane ou (3-Aminopropyl)-triméthoxysilane (APTES et APTMS respectivement), silanes qui sont présents sur la surface fonctionnalisée de verre, et les anions des citrates disponibles sur la surface des nanoparticules [28].



La procédure est schématisée sur la figure II-8. Les lames de verre sont préalablement intensivement nettoyées à l'eau distillée puis au méthanol. Pour que les molécules organiques soient bien captées par la surface de verre, ces dernières sont alors immergées dans une solution « piranha » pendant 15min (3:1 mixte d'acide sulfurique de pureté 96% et de peroxyde d'hydrogène H₂O₂), et rincées 4 fois avec de l'eau pure et enfin 2 fois avec du méthanol.

Les surfaces sont plongées dans une solution contenant 90% de méthanol, 5% d'eau ultra pure et 5% de APTMS. Après 15 minutes, les lames sont retirées de la solution et rincées 4 fois avec du méthanol pour éliminer les molécules d'APTMS qui n'auraient pas réagi avec la surface. Enfin, pour stabiliser la surface, les substrats sont placés 30 minutes dans une étuve à 100°C puis rincées 3 fois avec du méthanol. Lorsque le méthanol est évaporé, les lames sont immergées pour différentes durées dans la solution de nanoparticules qui a été concentrée par centrifugation. Les surfaces de colloïdes ainsi préparées sont rincées au méthanol et eau ultra pure. Les surfaces sont séchées 10 min en étuve à environ 90°C.

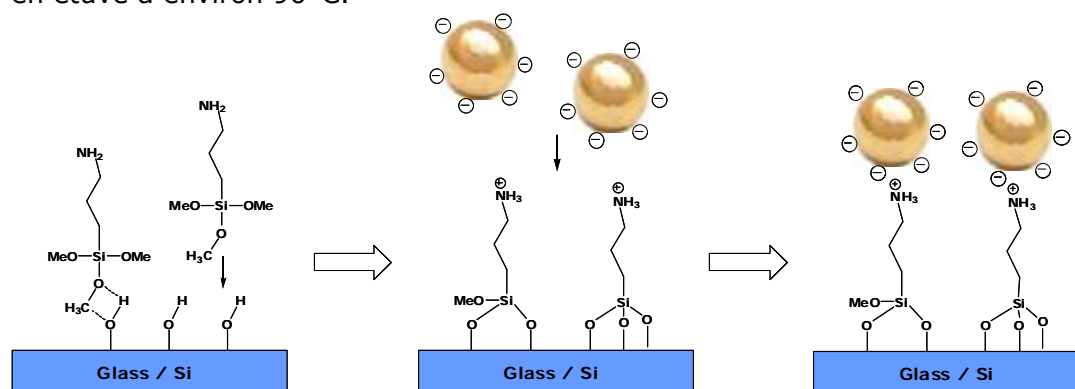


Figure II-8 – Principe de l'immobilisation de nanoparticules d'or sur les substrats de verre fonctionnalisés par l'APTMS

Le séchage après silanisation (30 minutes, 100°C) et après immobilisation des nanoparticules (10 minutes, 90°C) sont des étapes importantes, d'une part pour augmenter la reproductibilité et la stabilité des propriétés morphologiques et optiques des surfaces de colloïdes d'Or mais aussi pour préparer des surfaces stables et « SERS-actives ». Selon la référence [29], ce protocole réduit probablement l'hydratation des anions citrates adsorbés sur la surface d'or, mais il permet une interaction plus étroite des nanoparticules voisines dans la structure mono ou multicouche. Les deux étapes de séchage ont été réalisées alors que tout le méthanol était évaporé.

II-3-3 Caractérisation des surfaces par spectroscopie photoélectronique de rayon X (XPS)

La spectroscopie photoélectronique de rayon-X (XPS) s'est avérée être un outil très utile pour étudier la composition, la structure et la stabilité des systèmes de monocouches assemblées (SAM). Nous avons utilisé cette technique pour mesurer la présence et la distribution des groupes NH₂ et des liaisons C-C sur la surface.

L'analyse XPS des surfaces a été conduite en utilisant un spectromètre de marque Leybold LHS12 équipé d'une source de rayonnement X AlK α (1486,6 eV). La pression résiduelle dans la chambre était inférieure à 4×10^{-8} Torr avant que les données aient été acquises.

La figure II.9 présente des spectres dans la gamme 0-700 eV, obtenus sur différentes surfaces. On y retrouve les différents atomes présents dans les 10 premiers nanomètres de la surface. En particulier, pour le spectre mesuré sur la lame de verre silanisée, on notera la présence de l'oxygène et du silicium provenant principalement du substrat en silice (SiO_2), mais aussi des pics de carbone, azote et oxygène du silane greffé en surface.

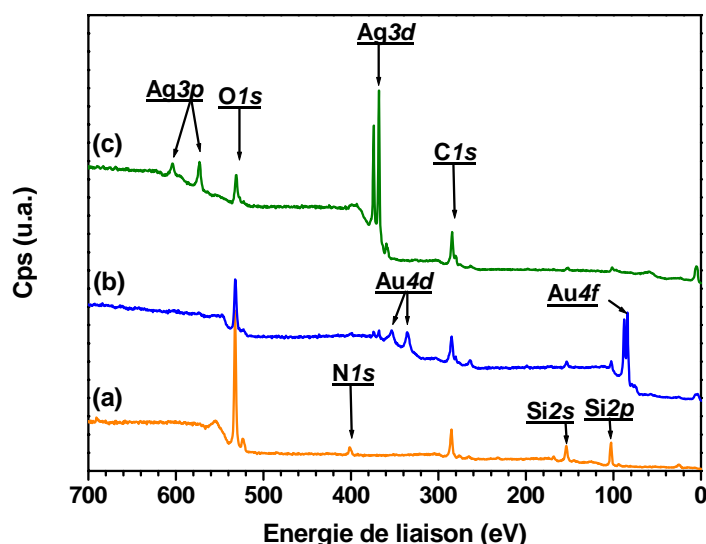


Figure II-9 – Spectres XPS dits « larges » des surfaces de verre (a) après silanisation et recouvertes de nanoparticules (b) d'or et (c) d'argent.

Les mesures plus résolues, présentées figure II-10 montrent les contributions des éléments Si(2p), C(1s), O(1s) et N(1s) de la surface de verre recouverte d'APTMS. En accord avec un certain nombre de données de référence, les composantes de l'azote N1 et N2, centrées à 398.6 eV et 400.6 eV respectivement, sont liées à la présence de liaisons C-N [30][31]. La décomposition du spectre de la figure II.10a en utilisant le logiciel « Casa XPS » fait apparaître deux bandes indiquant la présence de deux espèces différentes d'azote d'un film APTMS sur le substrat. Le pic à 398.6 eV (76%) a été assigné à l'azote dans les groupes amines $-\text{NH}_2$ libres tandis que le pic à 400.7 eV (24%) indique les groupements amines protonés $-\text{NH}_3^+$. Ces résultats démontrent que dans nos échantillons, il y a un rapport atomique autour de 3:1 entre les groupements NH_2 et NH_3^+ .

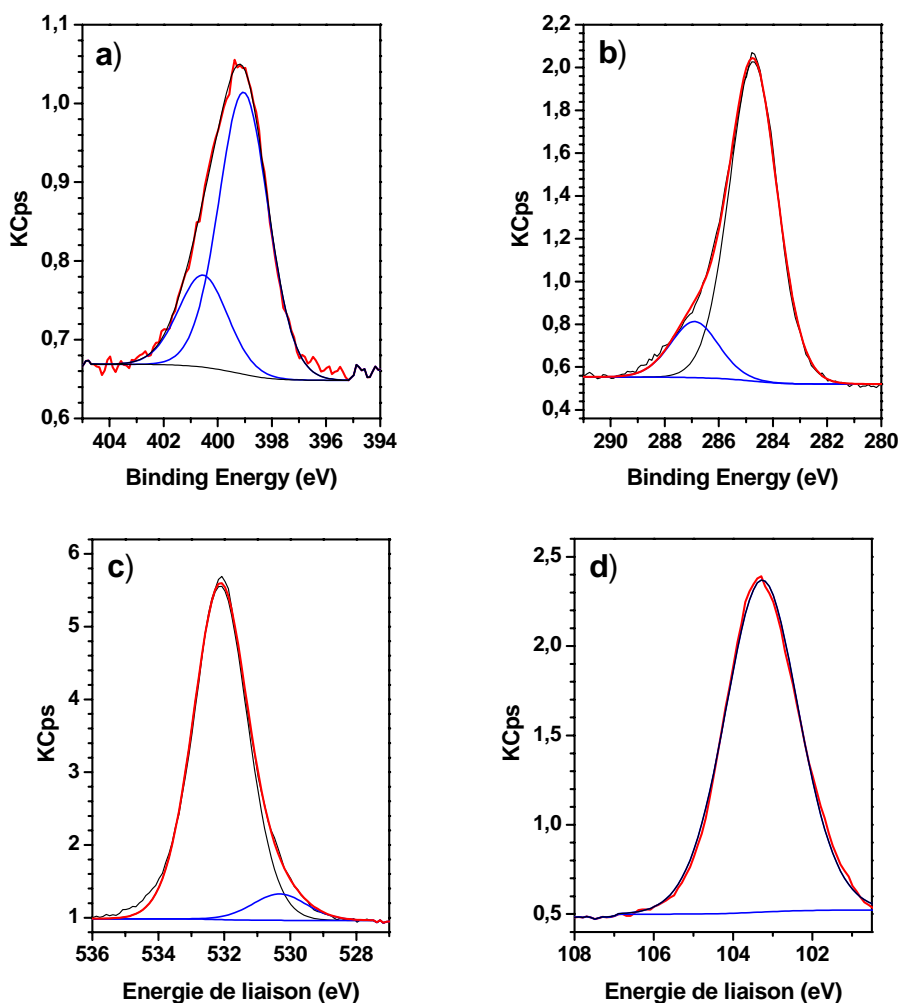


Figure II-10 - Spectres XPS des différentes régions d'intérêt sur une lame silanisée par l'APTMS. (a) Région de l'azote N1s, (b) Région du carbone C1s (c) Région de l'oxygène O1s (d) Région du silicium Si2p.

Le spectre correspondant à la région du carbone est donné figure II-10b. 2 bandes sont là aussi observées. La première bande C1s autour de 284.8 eV (85%) correspond aux liaisons C-C(H) aliphatiques de l'APTMS et probablement de contaminants. Quant au pic de carbone pointé à 286,9 eV (15%), nous l'avons attribué au carbone impliqué dans la liaison C-N . En effet, on peut s'attendre à ce que son énergie de liaison soit décalée vers des valeurs plus élevées, due à l'électronégativité plus forte de l'azote [31].

Le spectre de l'oxygène est donné figure II-10c. Là encore, sur la base de données bibliographiques, nous pouvons sans réserve attribuer le pic pointé à 532,1 eV (93%) à l'oxygène 1s de la silice et celui à 530,3 eV aux oxygènes provenant du silane.

Enfin, le pic du silicium est présenté figure II-10d. Il est pointé à 103,3 eV et est attribué au silicium du substrat O-Si-O , le pic de la silice étant référencé à 103,8 eV dans plusieurs livres de référence. Enfin le pic attendu autour de 101,6 eV, attribué dans la littérature au C-Si-C du silane PDSMS n'a pas été observé, probablement noyé dans la bande de la silice.

La figure II-11 présente les spectres mesurés sur une lame couverte de colloïdes d'or. Nous ne présentons ici que le spectre de l'oxygène et du carbone, la signature de l'or étant visible sur le spectre large figure II.9. La décomposition du pic du carbone fait apparaître deux contributions principales, une à 284,8 eV (88%) caractéristique des carbones $\underline{\text{C}}\text{-(C,H)}$, et une seconde à 286,7 (12%) caractéristique du carbone impliqué dans la fonction carboxylate $\text{O}=\underline{\text{C}}\text{-O}^-$ (ion citrate), bien qu'aucune trace de sodium n'ait été détectée par ailleurs (II.11a).

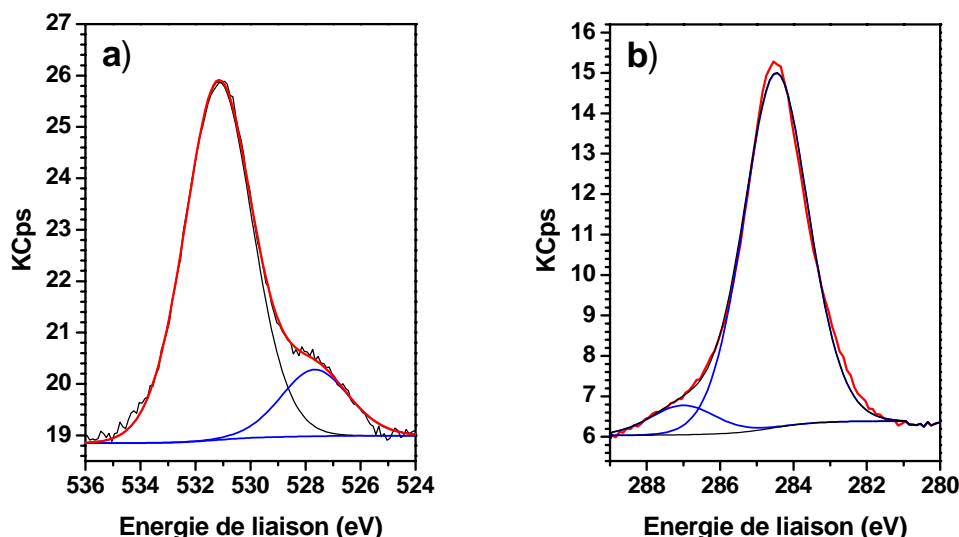


Figure II-11 –spectres XPS mesurés sur des lames recouvertes de Colloïdes d'Au

Enfin, le spectre de la figure II.11a a été enregistré dans la zone où sont attendues les bandes de l'oxygène O1s. La décomposition fait apparaître une bande à 532,0 eV (93%) attribuée aux oxygènes impliqués dans la fonction acide carboxylique ($\text{C}=\underline{\text{O}}\text{)-OH}$ et une bande à 529,0 (7%) que nous attribuons aux oxygènes de la fonction Carboxylate des ions citrates $\text{O}=\underline{\text{C}}\text{-O}^-$.

L'ensemble de ces résultats confirme donc le bon déroulement du protocole décrit figure II-8.

II-3-4 Microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique est un outil pertinent pour fournir des informations sur la topographie du substrat et la distribution des particules greffées sur le support. Les figures II.12 et 13 présentent différentes images (mode topographique) des nanoparticules d'or greffées sur des substrats de verre silanisés.

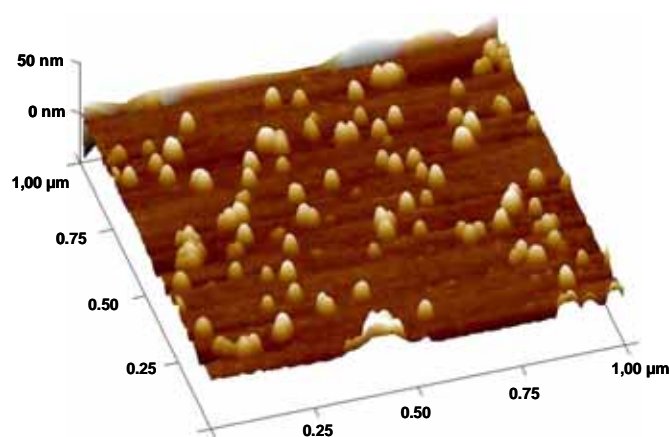


Figure II.12 – Image AFM 3D des nanoparticules d'or immobilisées sur une lame de verre silanisée (APTMS), préparée en immergeant le substrat dans une suspension de particules colloïdales d'or de diamètre 22 nm à 40C° pendant 3 mn.

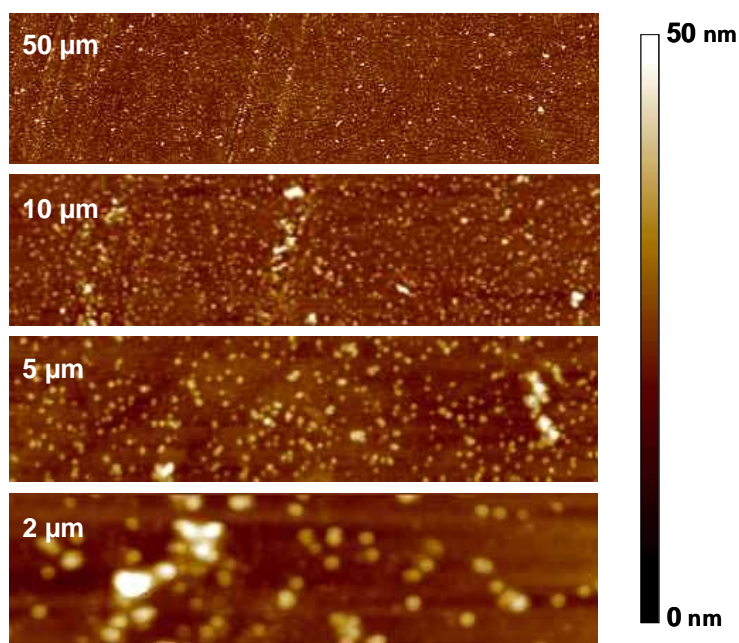


Figure II.13 – Images AFM ¼ obtenues sur des substrats faiblement recouverts de nanoparticules d'or. Les échelles indiquées sur les images sont les longueurs de balayage totales de l'image (50μm×12,5μm ; 10μm×2,5μm ; 50μm×1,25μm et 2μm×0,5μm).

Néanmoins, pour une étude paramétrique, la microscopie électronique à balayage s'est avérée plus judicieuse pour obtenir des résultats rapides et nombreux. La microscopie à force atomique a alors été utilisée uniquement pour la réalisation de mesures quantitatives (distance inter-particules, tailles,...). Un exemple est donné figure II.14.

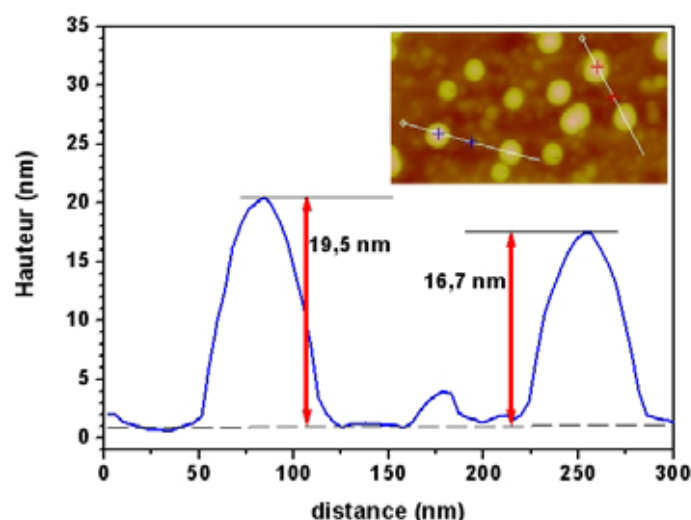


Figure II.14 – Mesure de hauteurs de 2 colloïdes à partir d'une section réalisée sur une image AFM.

II-3-5 Microscopie électronique à balayage

L'auto-assemblage 2D de nanoparticules d'or de ce travail diffère des nombreuses méthodes équivalentes de préparation des substrats SERS-actifs (voir par exemple [19, 32-35]). Dans ces dernières méthodes, on retrouve les problèmes suivants : 1) pas ou peu de contrôle des interactions inter-particules, donc des agrégats malformés sont souvent constitués; 2) Le temps d'immobilisation des nanoparticules est très élevé (plus de 24 h); 3) Le nombre de « points chauds » réalisé est petit et imprévisible.

Notre travail tente de prévenir les problèmes ci-dessus en optimisant la température et le temps d'immersion des substrats dans la solution de nanoparticules métalliques. Cette étude a été principalement menée par microscopie électronique à balayage et diffusion Raman. Nous avons ainsi cherché à optimiser un protocole qui réduit le temps de préparation, et augmente la stabilité de la couche immobilisée. Nous avons également cherché à réaliser des monocouches 2D de nanostructures avec de nombreux « points chauds ».

Sur la figure II-15, sont reportées quatre représentations de substrats SERS. Sur la surface A, les particules sont isolées, et trop éloignées pour être couplées et générer des « points chauds ». Sur la surface B, les particules sont suffisamment proches pour présenter un effet SERS significatif, mais encore trop isolées pour être très efficaces [36, 37]. C représente une surface recouverte par une monocouche de nanoparticules, tandis que D représente des agrégats immobilisés et collectifs (couche épaisse). Notre objectif est de préparer et caractériser les surfaces, de type A, B, C et D, de les optimiser et de les tester en diffusion Raman exaltée de surface.

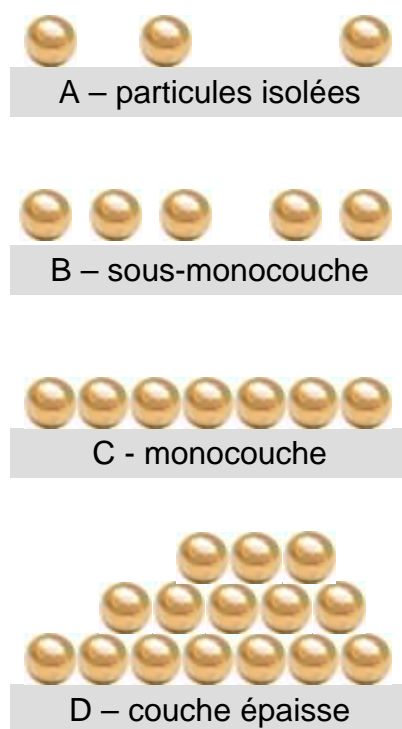


Figure II-15 – Représentation de plusieurs morphologies limites obtenues à partir de l'immobilisation de nanoparticules d'or sur des substrats silanisés.

Effet de la température sur la morphologie des substrats SERS

La figure II-16 présente trois images de microscopie électronique des substrats de verre immergés dans la solution colloïdale d'or à 30, 40, 50°C pendant 5 mn.

Nous observons la morphologie des substrats SERS aux différentes températures. Pour 50°C (et 60°C, image non montrée ici), une répartition homogène sur une grande zone n'a pas été obtenue. La raison est probablement qu'à ces températures, des agrégats se forment instantanément. Par contre l'augmentation de la température jusqu'à 40°C augmente la mobilité des nanoparticules avec une charge négative et empêche l'agrégation des particules dans la solution colloïdale. C'est pour cela que la température de 40°C a été choisie comme température optimale pour obtenir les réseaux de nanoparticules 2D. L'immersion dans de l'eau à 40°C d'un substrat recouvert de nanoparticules pendant plus d'une heure n'a entraîné aucun effet sur le spectre d'absorption optique. Ceci montre la bonne stabilité de ces substrats, et confirme les études précédentes, comme [37-39][39].

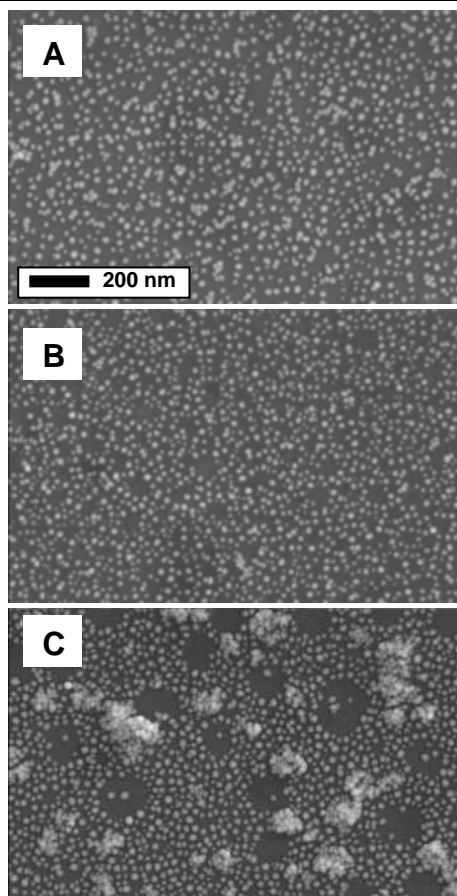


Figure II-16 – Images de microscopie électronique à balayage de films de nanoparticules d'or préparés en immergeant le verre silanisé APTMS dans une suspension de particules colloïdales d'or d'un diamètre 22nm durant 5 minutes, à (a) 30°C, (b) 40°C et (c) 50°C.

Effet du temps d'immersion sur la morphologie des substrats SERS

La figure II-17 montre les images des morphologies de films d'or préparés en immergeant le verre silanisé APTMS dans une suspension de particules colloïdales d'or de diamètre 25nm à 40°C durant (a) 3 min, (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 30 min, (e) 60 min, et (f) de 90 min.

Ces images montrent plusieurs aspects importants de notre objectif : pour les temps d'immersion entre 5 à 30 min : (1) il existe une seule monocouche de colloïdes 2D, c'est-à-dire une nanostructure 2D de nanoparticules d'or; (2) les particules sont plus rapprochées avec le temps d'immersion et la couverture est uniforme, avec une bonne régularité sur de larges zones par rapport à la taille des particules; (3) la rugosité est uniforme et définie uniquement par le diamètre des particules.

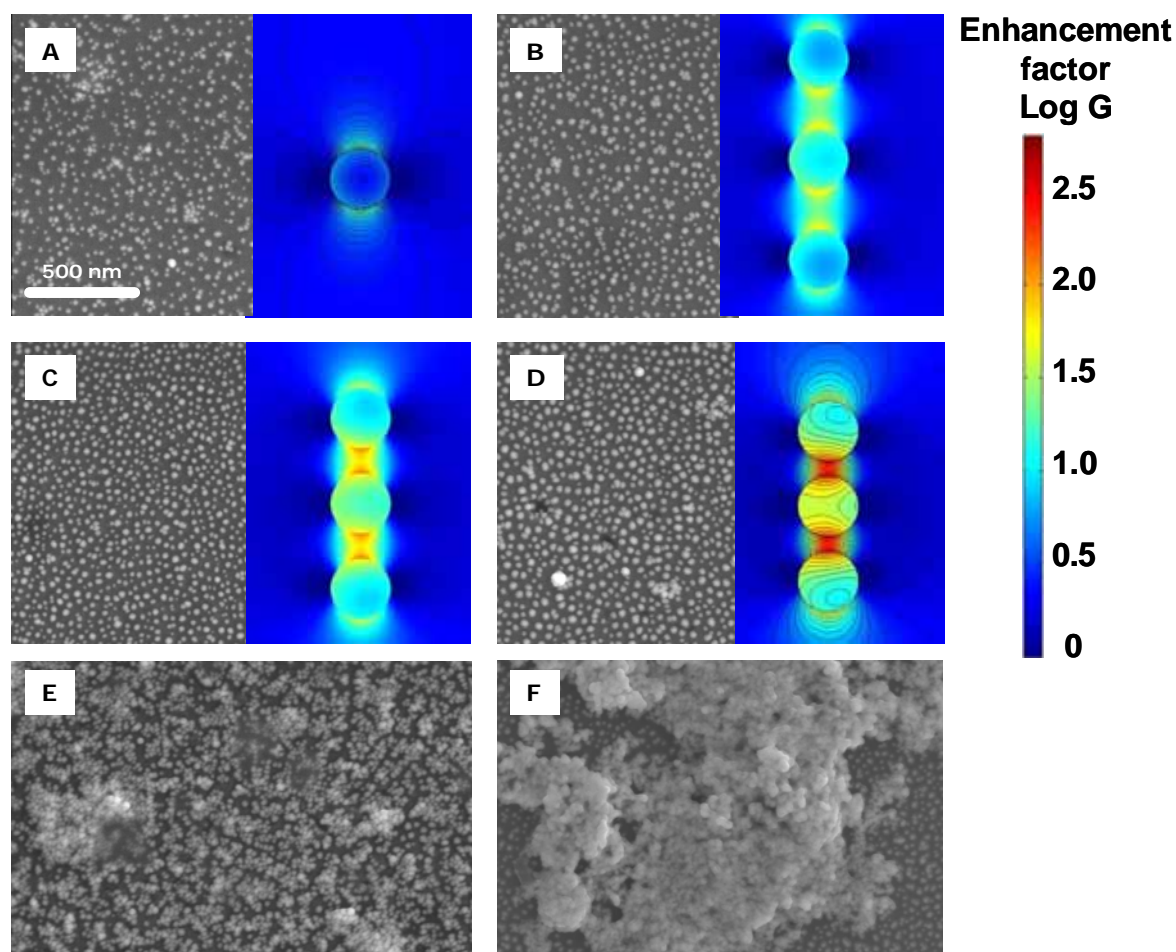


Figure II-17 –Images MEB des films d'or préparés en immergeant le verre silanisé dans une suspension de particules colloïdales d'or de diamètre 25nm à 40C ° durant (a) 3 min, (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 30 min, (e) 60 min, et (f) 90 min. Les simulations numériques donnent à titre indicatif, le profil du champ proche électromagnétique calculé pour des nanoparticules de 25 nm de diamètre, soumises à une excitation de 676,4 nm en fonction de la distance inter-particule (modélisation réalisée par Victor LeNader, Thèse Université de Nantes 2010).

II-3-6 Etude des courbes d'extinction des nanoparticules

L'absorption (l'extinction) des substrats recouverts de nanoparticules d'or a été mesurée à l'aide d'un spectromètre optique Cary UV/Vis de marque Varian. Notre travail s'est concentré sur une seule taille de particules (22 nm), où les spectres d'extinction vont nous fournir une information sur l'influence des temps d'immersion sur la résonance de plasmons de surface. L'origine physique de l'absorption de la lumière par des nanoparticules métalliques est liée à l'oscillation cohérente et collective des électrons de la bande de conduction, oscillation générée par l'interaction avec le champ électromagnétique (lumière). La bande d'extinction (absorption + diffusion) se produit lorsque la fréquence des photons incidents est en accord de phase et d'énergie avec l'oscillation collective des électrons de conduction; ce phénomène est aussi connu sous le nom de résonance de plasmons de surface ou plasmons localisés (LSPR) [40][41]. Les spectres d'absorption UV-visible d'une solution de nanoparticules d'or à différentes concentrations avant immobilisation sur les lames de verre sont présentés figure II-18.

Le spectre d'adsorption montre un maximum à 520 nm, qui est ainsi dû à la résonance de plasmons localisés. Selon la théorie de Mie [40], pour des particules mono-disperses d'or de faibles diamètres, un seul pic sera observé en raison du mode dipolaire induit par le champ électrique externe.

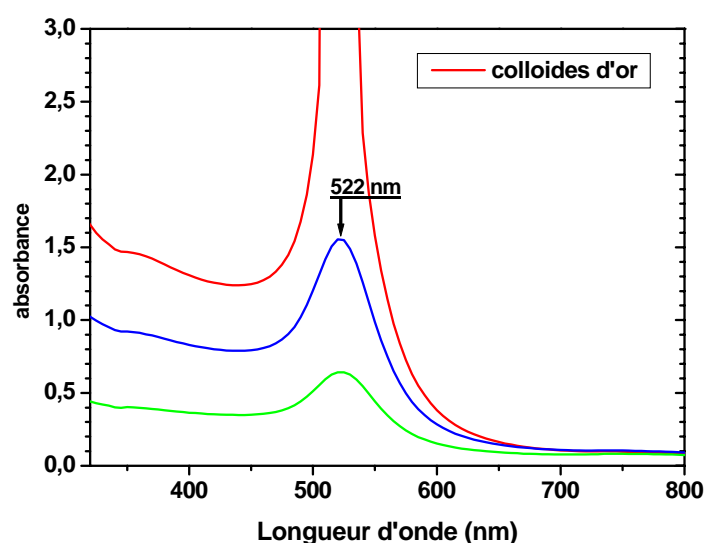


Figure II.18 – Courbes d'extinction mesurées sur les solutions colloïdales d'or synthétisées dans ce travail. Les trois courbes ont été enregistrées sur des solutions plus ou moins concentrées par centrifugation.

L'effet de la taille des particules d'or sur le spectre d'absorption traduit l'évolution de la résonance de plasmons de surface. Ceci s'observe dans un premier temps par un décalage vers le rouge du pic d'extinction de 20 à 50 nm (figure II-19).

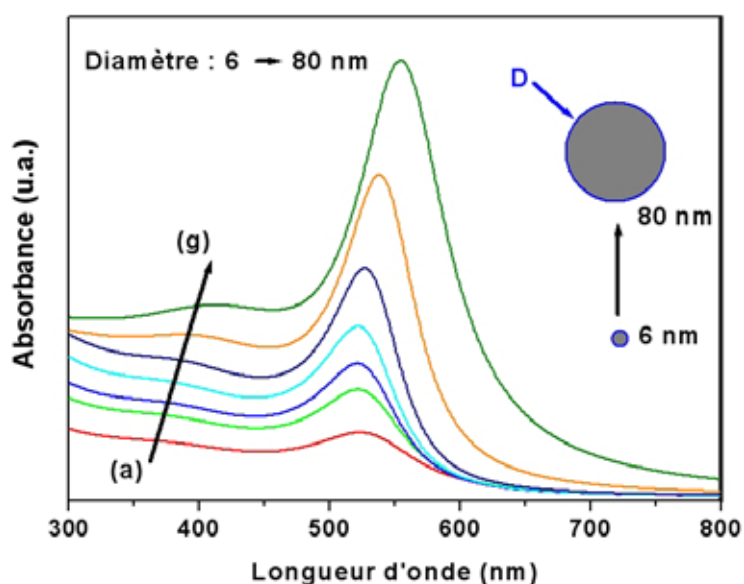


Figure II.19 – Courbes calculées à partir de la théorie de Mie de l'extinction d'une solution colloïdale mono-disperse (6, 10, 15, 20, 40, 60, 80 nm). Le modèle et le formalisme utilisés dans cette modélisation, seront détaillés dans l'annexe.

Une comparaison entre l'expérience et la modélisation présentée figure II-20 permet de confirmer le diamètre moyen des nanoparticules, inférieur à 30 nm (pas d'évolution en position en dessous de ce diamètre ce qui ne permet pas d'être plus précis).

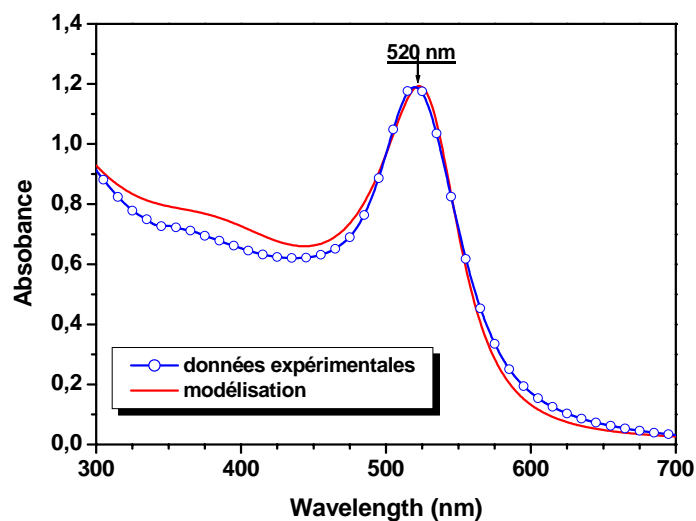


Figure II.20 – Spectres d'extinction expérimentaux et théoriques obtenus sur une solution de nanoparticules d'or de diamètre 22 nm.

De même, avec l'augmentation de la taille des particules, des modes d'ordre supérieur (quadripolaires en particulier) apparaissent (figure II-21), mais aussi l'effet de l'agrégation entre les particules d'or [40]. En effet, lorsque les forces répulsives inter-particules sont insuffisamment fortes, l'agrégation irréversible se produit et génère un nouveau décalage vers le rouge dans le spectre optique, avec l'apparition d'une bande alors centrée entre 600 et 800 nm.

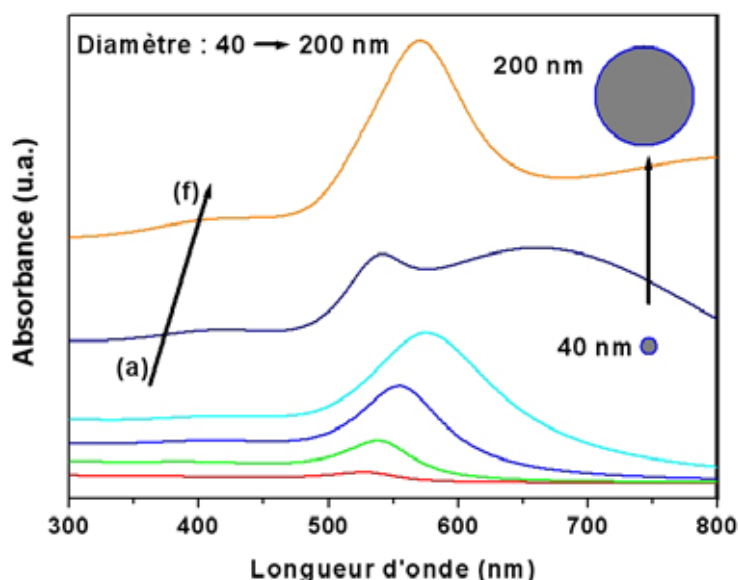


Figure II.21 – Courbes calculées à partir de la théorie de Mie de l'extinction d'une solution colloïdale mono-disperse (40, 60, 80, 100 150, 200 nm). Le modèle et le formalisme utilisés dans cette modélisation, seront détaillés dans l'annexe.

La mesure des courbes d'extinction dans le domaine UV-vis est donc adaptée pour l'analyse de nos échantillons, les spectres optiques des monocouches de colloïdes d'or sur des substrats transparents étant simples à mesurer.

La figure II.22 présente les spectres d'extinction observés sur des lames de verre couvertes de nanoparticules d'or, après l'étape de greffage (d'immobilisation) des nanoparticules à 30°C, 40°C, 50°C durant 5 minutes. Le spectre d'extinction présente deux bandes. La première bande est située à 543 nm sur film humide et 525 sur films secs. Cette bande est identifiée aux nanoparticules d'or isolées. La seconde bande entre 600 et 800 nm indique la présence d'interactions proches entre nanoparticules [22][38]. Cette bande dite d'agrégation est la manifestation de l'interaction dipôle-dipôle entre nanoparticules adjacentes. Ce résultat est conforme aux modélisations théoriques et à la théorie du milieu effectif de Maxwell-Garnett [40].

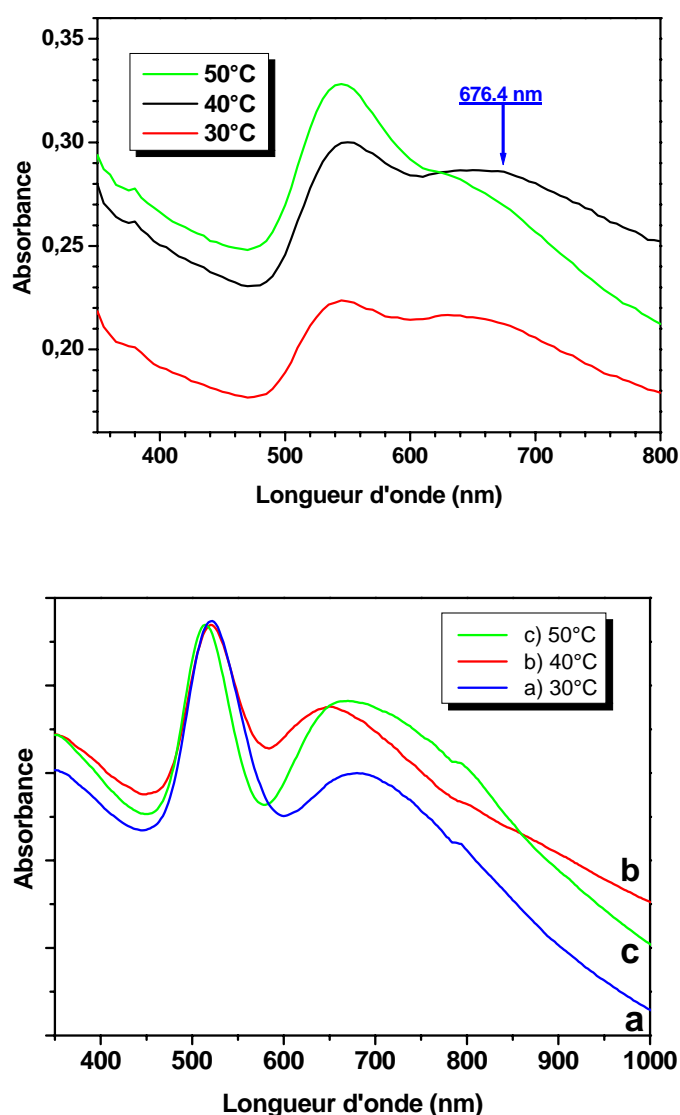


Figure II-22 – Spectres d'absorption de films de nanoparticules d'or sur le verre silanisé en fonction de la température (30, 40 et 50°C) pendant 5 minutes. (En haut) Spectres mesurés sur film dans de l'eau et, (en bas) spectres mesurés sur film après séchage.

La figure II-23 présente les spectres de nanoparticules d'or après l'immobilisation de nanoparticules sur des surfaces de verre à 40°C et durant des périodes de greffage différentes (0, 3, 5 et 30 min). On remarque que la bande associée aux nanoparticules isolées est là encore décalée à 546 nm (échantillon sec), traduisant probablement un environnement différent. La deuxième bande par contre augmente progressivement avec le temps. Elle traduit ainsi une plus forte interaction entre nanoparticules, augmentant simultanément le couplage plasmon-plasmon. Ce résultat est corroboré par l'étude de microscopie électronique précédente.

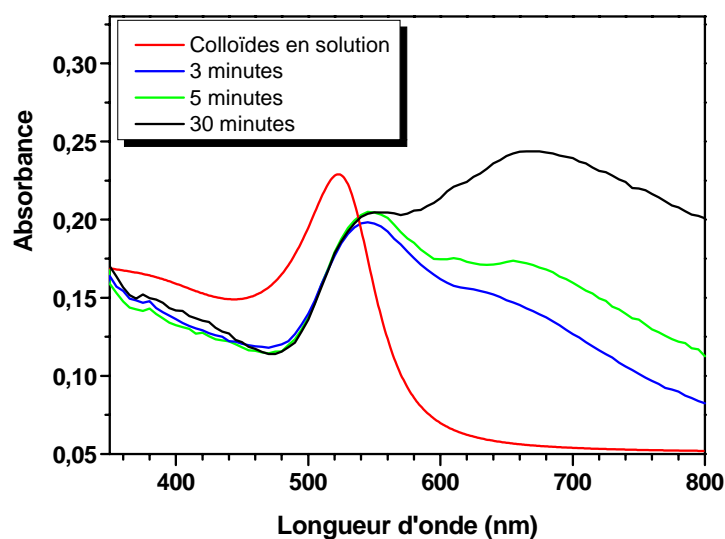


Figure II-23 – Spectre d'absorption de films de nanoparticules d'or après séchage sur le verre silanisé en fonction du temps (0, 3, 5 et 30 min) et à 40°C en température. Pour comparaison, le spectre d'extinction d'une solution colloïdale d'or est présenté sur le même graphique.

Ainsi, le couplage entre particules et la formation de plasmons localisés n'impose pas le contact direct, tant que l'espacement entre les particules est petit par rapport à la longueur d'onde de la lumière.

II-3-7 Exaltation SERS sur nanoparticules d'Or greffées sur verre

Pour étudier les spectres Raman, et en particulier l'effet SERS, nous avons travaillé initialement sur deux types de nanoparticules d'or : une première série dont le diamètre était voisin en moyenne à 5 nm et une série dont la taille avoisinait les 22 nm. Nous avons constaté que pour avoir de bons résultats SERS, la taille des nanoparticules joue un rôle important. En particulier, nous avons rapidement éliminé la série à 5nm, cette dernière ne donnant pas les fortes exaltations recherchées. C'est pour cette raison que tous les résultats présentés dans ce chapitre sont obtenus en utilisant des nanoparticules d'environ 22 nm.

L'intensité de diffusion SERS du CV varie de manière significative avec la topologie des substrats. Pour comparer l'intensité de Raman obtenue sur des substrats immergés pendant des temps différents dans la solution colloïdale, et optimiser la phase de greffage des substrats, nous avons examiné les plaques en verre silanisées dans diverses conditions (par ex. temps d'immersion et température de la solution colloïdale). La détection Raman avec la technique dite « dip » a été effectuée après l'immersion du capteur durant 3 minutes dans une solution de CV de 10^{-6} M. Concernant la technique « dip & dry », les spectres de Raman ont été enregistrés après avoir enlevé, lavé et séché la surface. Sur les spectres de diffusion Raman de CV, nous avons concentré notre attention sur les vibrations de valence C-H (hors plan) observées à 726 , 761 et 795cm^{-1} , les vibrations de déformations des cycles aromatiques autour de 916 et 941cm^{-1} et la bande à 1180cm^{-1} , assignée à la vibration d'élongation de valence dans le plan de la liaison C-H (cycle) [42]. Une proposition d'attribution est reportée dans le tableau II-1.

La figure II.25 présente les spectres Raman obtenus sur les lames silanisées et plongées dans une solution de cristal violet 10^{-6} M, avec l'excitation de 676.4 nm pour une région spectrale comprise entre 750 à 1800 cm^{-1} . On notera figures II.24 et 26 que l'intensité des spectres augmente rapidement au début, en fonction du temps d'immersion puis de manière moins importante après 20 minutes d'immersion.

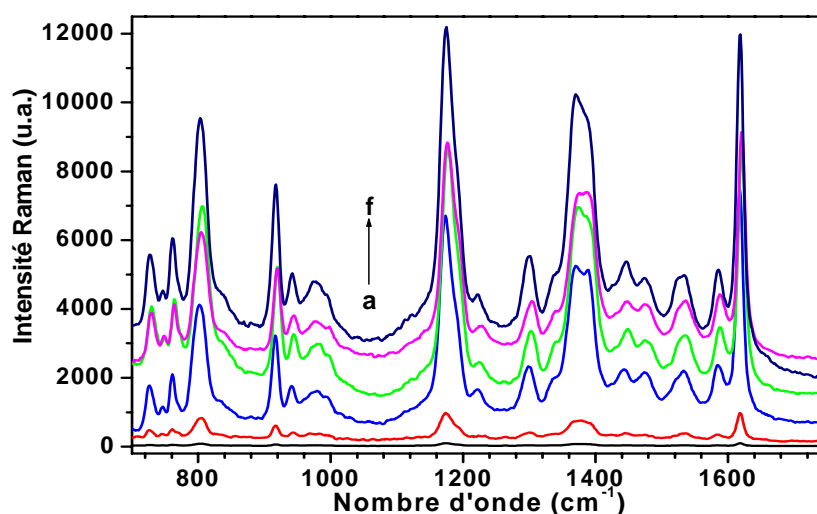


Figure II.24 – Signaux Raman SERS enregistrés sur un substrat greffé de nanoparticules d'or, immergé dans une solution de cristal violet 10^{-6}M (méthode « Dip »). Les spectres Raman ont été obtenus après différents temps d'immersion dans la solution colloïdale d'or a → f : 3, 5, 10, 30, 40 et 60 minutes. Ligne d'excitation : 676.4 nm, puissance laser 50mW . (Le signal de fluorescence a été soustrait).

Les figures II.25 et 26 présentent l'intensité d'exaltation de diffusion Raman en fonction du temps de greffage. Les spectres ont été enregistrés après séchage (technique « Dip and dry »). En utilisant cette procédure, on constate que l'intensité Raman augmente fortement dans un premier temps, puis sur des substrats traités 20 minutes et plus, elle diminue régulièrement.

Dans les expérimentations « dip », l'espace entre les particules d'or négativement chargées est rempli par la solution de CV (molécules positivement chargées), donc il y a un transfert de charge (CT) dans le système molécule-métal [43]. La comparaison présentée sur la figure II.26 montre que l'intensité de diffusion Raman SERS augmente de la configuration « dip » à « dip & dry ». Une explication de ce comportement pourrait aussi être basée sur les changements d'indice de réfraction des solutions aqueuses environnant les nanoparticules d'or ($n \approx 1.33$) et l'air ($n \approx 1$). L'indice de réfraction élevé du milieu environnant cause une réflexion élevée de la lumière excitatrice. Cet effet est lié à la réflexion de la lumière à l'interface entre la solution et l'air.

TABEAU II-1: Tentative d'attribution des bandes Raman (FT-Raman et SERS) du Cristal Violet

Description approximative des vibrations	FT-Raman ^a	SERS 676,4 nm
$\nu(\text{CC})_{\text{cycle}}$	1617 f	1620 TF
$\nu(\text{CC})_{\text{cycle}}$	1582 TF	1587 f
$\nu(\text{C}_{\text{cycle}}\text{N}) / \delta_s(\text{CH}_3)$	1536 f	1535 f
$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1480 tf	1474 f
$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1447 tf	1448 f
$\delta(\text{CH}) / \delta_s(\text{CH}_3) / \delta(\text{CCC})_{\text{cycle}}$	1390 f	1391 ép
$\nu_{\text{as}}(\text{CC}_{\text{centre}}\text{C}) / \delta(\text{CCC})_{\text{cycle}} / \delta(\text{CH})$	1357 F	1377 TF
$\delta(\text{CCC})_{\text{cycle}} / \nu_{\text{as}}(\text{CC}_{\text{centre}}\text{C}) / \delta(\text{CH})$	1338 ép	1336 ép
$\nu_{\text{as}}(\text{CC}_{\text{centre}}\text{C}) / \delta(\text{CCC})_{\text{cycle}} / \delta(\text{CH})$	1299 tf	1298 f
$\nu(\text{CN}) / \rho_r(\text{CH}_3) / \delta(\text{CH})$	1228 tf	1220 tf
$\gamma\delta(\text{CH})$	1185 m	1175 vs
$\nu_{\text{as}}(\text{CC}_{\text{centre}}\text{C}) \delta(\text{CCC})_{\text{respiration}} / \rho_r(\text{CH}_3)$	1170 m	
$\delta(\text{CC}_{\text{centre}}\text{C}) / \nu(\text{CN})$	1133 ép	1123 ép
$\delta(\text{CCC})$	994 tf	996 ép
$\rho_r(\text{CH}_3) / \nu(\text{CN})$	940 tf	941 f
$\delta(\text{CC}_{\text{centre}}\text{C})$	915 m	916 F
$\nu_s(\text{CC}_{\text{centre}}\text{C}) / \nu(\text{CN})$	767 tf	761 m
$\nu(\text{CN})$	724 m	726 m

^aTF = très forte; F = forte; m = medium; f = faible; vf = très faible; ep = épaulement.

^b ν , élongation de valence (a, symétrique; as, asymétrique); δ , déformation angulaire ; γ , déformation hors-plan (par rapport au cycle benzène); τ , torsion.

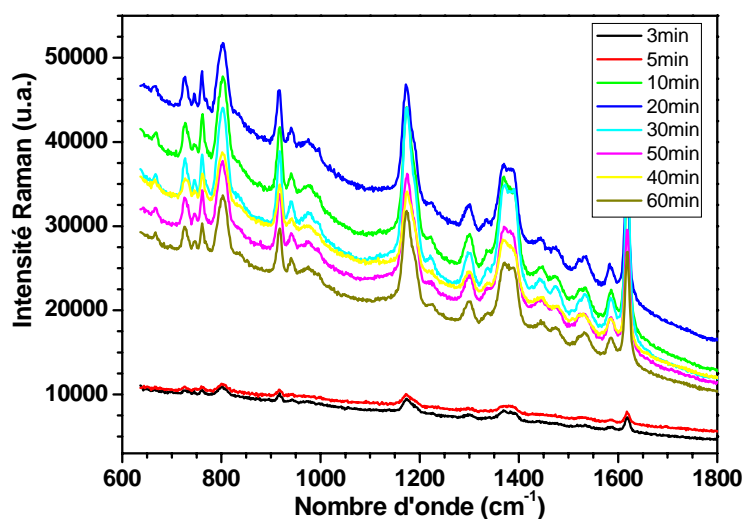


Figure II.25 – Signaux Raman SERS enregistrés sur un substrat greffé de nanoparticules d'or, immergé dans une solution de cristal violet 10^{-6} M puis séché (méthode « Dip & Dry »). Les spectres Raman ont été enregistrés pour différents temps d'immersion dans la solution colloïdale de l'or avec: 3, 5, 10, 20, 30, 40, 50 et 60 minutes. Ligne d'excitation : 676.4 nm, puissance laser 50mW.

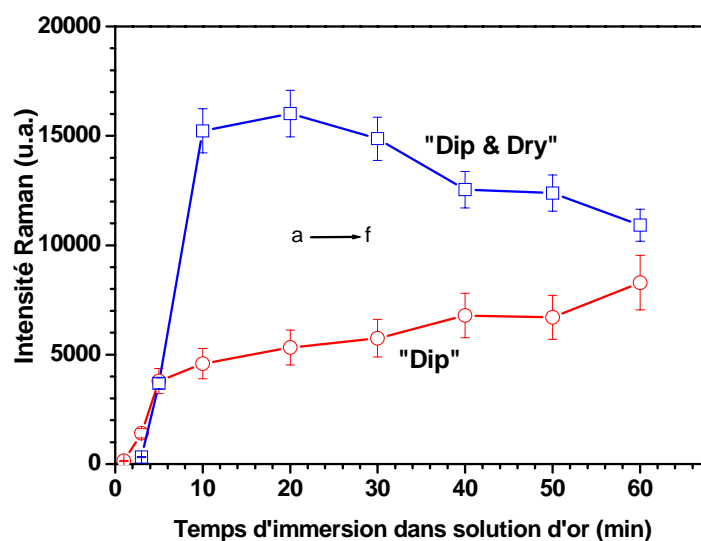


Figure II.26 – Intensités de diffusion Raman obtenues à 676.4 nm pour la bande à 1180 cm^{-1} . la comparaison de l'intensité de Raman mesurée sur la bande à 1180 cm^{-1} en utilisant les techniques « dip » et « dip & dry ».

II-4 Nanoparticules d'Argent

A l'instar des nanoparticules d'or, la réduction chimique de sel d'argent est la méthode la plus utilisée pour la préparation de nanoparticules d'argent [44][45]. Les réducteurs souvent utilisés sont les borohydrides, les citrates et les ascorbates [46]. La réduction des ions argent (Ag^+) dans une solution aqueuse produit généralement une dispersion colloïdale d'argent avec des diamètres de quelques nanomètres [45]. Ainsi, la réduction des différents complexes d'ions Ag^+ conduit à la formation d'atomes d'argent puis à leur agglomération en clusters [47]. Ces clusters conduisent éventuellement à la formation de nanoparticules d'argent [47]. Quand les particules colloïdales sont beaucoup plus petites que la longueur d'onde de la lumière, les solutions ont une couleur jaune avec une bande d'absorption intense dans la gamme de 380-400 nm [39][48]. Cette bande est attribuée à l'excitation collective du gaz d'électrons dans les particules, avec un changement périodique de densité d'électrons à la surface [49]. Des études antérieures ont montré que l'utilisation d'un réducteur, tel que le citrate, pouvait donner lieu à des petites particules qui ne sont que très partiellement mono-dispersées et à des composés non toxiques dans l'eau [21].

Les mesures de diffusion Raman SERS sont habituellement effectuées sur les colloïdes d'argent agrégés par l'addition d'un agent de pré-agglomération. Cette agrégation des particules d'argent est cruciale pour l'exaltation SERS. Cependant, la tendance des particules colloïdales à s'agréger lors de l'addition des molécules sondes (ou analytes) mène à la faible stabilité du système et à la non-reproductibilité des analyses SERS. Ainsi, pour les applications en SERS, la connaissance des facteurs qui contrôlent la sensibilité, la stabilité, et la reproductibilité des solutions colloïdales n'est toujours pas suffisante. Il n'est également pas facile de contrôler les conditions expérimentales SERS telles que les conditions d'agrégation des colloïdes d'argent. Néanmoins, depuis plusieurs années, un effort important a été réalisé pour conduire vers une exaltation plus élevée et une plus grande reproductibilité des substrats SERS. La préparation des colloïdes SERS sur un support solide devient l'un des objectifs des chercheurs [50][51][52].

II-4-1 Synthèse des colloïdes d'argent

Juste avant de réaliser une synthèse, l'ensemble de la verrerie utilisée a été nettoyé soigneusement avec du méthanol pendant 1 minute, puis rincé 3 fois avec l'eau dé-ionisée disponible au laboratoire. La verrerie est alors séchée à l'aide d'un sèche-cheveux ou de l'air comprimé.

Deux solutions sont préalablement préparées. Signalons que tous les produits commerciaux ont été utilisés sans préparation ni purification particulière.

- La première est une solution de 90mg de Nitrate d'argent dissout dans 500 mL d'eau distillée. Nous avons utilisé le protocole suivant, décrit par [53]. Les 500 mL d'eau sont portés à ébullition sous forte agitation (maximum de possibilités de notre système d'agitation magnétique), puis les 90 mg d' AgNO_3 sont directement

ajoutés.

- La solution 2 est quant à elle un mélange de 1% massique de citrate de sodium dans de l'eau distillée à température ambiante. (9ml d'eau + 0.09g de citrate de sodium).

Une fois la solution 1 préparée, et après une minute d'homogénéisation, la solution 2 est ajoutée à la solution 1 goutte à goutte (environ 2 minutes), l'ensemble restant à 100°C, sous forte agitation. On maintient ces conditions pendant 20 minutes (pour obtenir des colloïdes de taille moyenne autour de 35 nm environ), ce qui se traduit par un changement de couleur de la solution. Celle-ci se trouble et prend une teinte gris-vert. La plaque chauffante est coupée et on laisse naturellement la solution refroidir pendant 2 heures, sous agitation. La figure II-27 montre le protocole de préparation des colloïdes d'argent par la méthode de réduction par le citrate. Le mécanisme de réaction peut être exprimé comme suit:

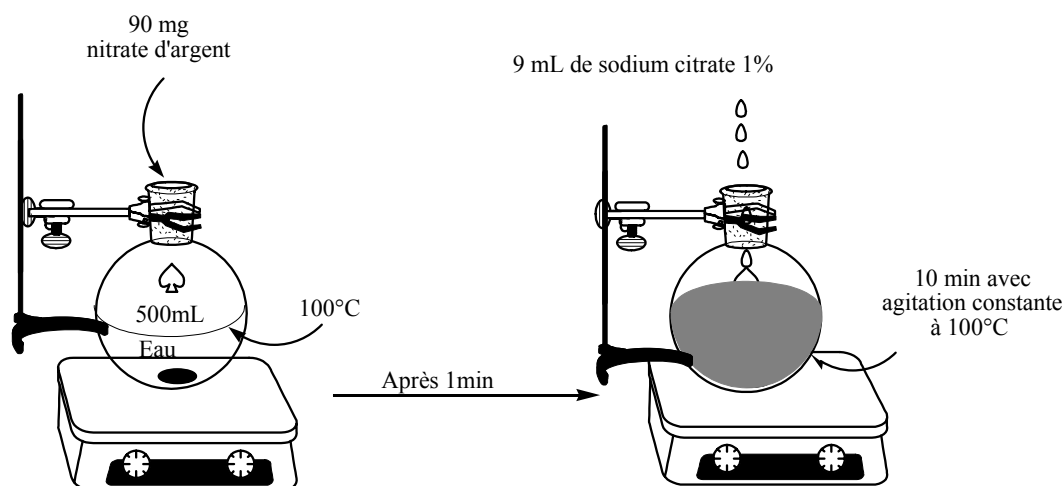
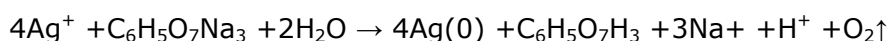


Figure II.27 – Protocole de préparation de colloïdes d'argent par réduction de sels d'argent par le citrate.

La figure II-28 propose une photo des solutions de colloïdes d'argent préparées par la méthode décrite ci-dessus en milieu aqueux. A gauche est présentée la solution avant centrifugation, pour des nanoparticules de diamètre 35 nanomètres environ, à droite la solution après centrifugation.



Figure II.28 – Photos des solutions de colloïdes d'argent de taille moyenne 35 nanomètres (gauche), et la solution de colloïdes d'argent après centrifugation (droite).

II-4-2 Microscopie électronique à transmission, dispersion de taille, potentiel zêta.

Pour déterminer la taille des nanoparticules, elles ont été dispersées dans de l'eau dé-ionisée à 25°C, et les suspensions obtenues ont été déposées dans la cellule en quartz du Zetasizer (Malvern) qui détecte la lumière diffusée par la méthode DLS. Trois expérimentations ont été exécutées sur chaque échantillon afin de vérifier la « répétabilité » du résultat et vérifier la stabilité des suspensions. Les résultats figure II-29 montrent une dispersion stable de particules d'argent avec deux pics bien distincts à 18 nm (pour 64% en volume) et 128 nm (34%). Nous avons proposé que ces deux pics traduisent la formation des bâtonnets parmi les nanoparticules presque sphériques. La moyenne conduit à une taille moyenne d'environ 35 nanomètres.

$$\frac{4}{3}\pi(a^2 \times b) \sim \frac{4}{3}\pi R^3$$

$$R = \sqrt[3]{(18^2 \times 128)} = 34,6nm$$

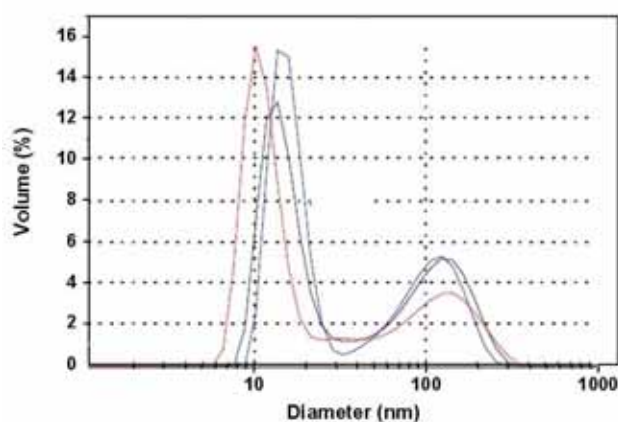


Figure II.29 – Distribution de taille pour les nanoparticules d'argent avec des dimensions nominales autour de 18 et 128 nm, obtenue par diffusion dynamique de la lumière (DLS).

Sur la figure II-30, les images TEM montrent des nanoparticules plus ou moins sphériques et allongées. La taille moyenne du diamètre des nanoparticules est d'environ 40 nanomètres, ce qui n'est pas en désaccord avec les résultats de la diffusion de la lumière dynamique (DLS).

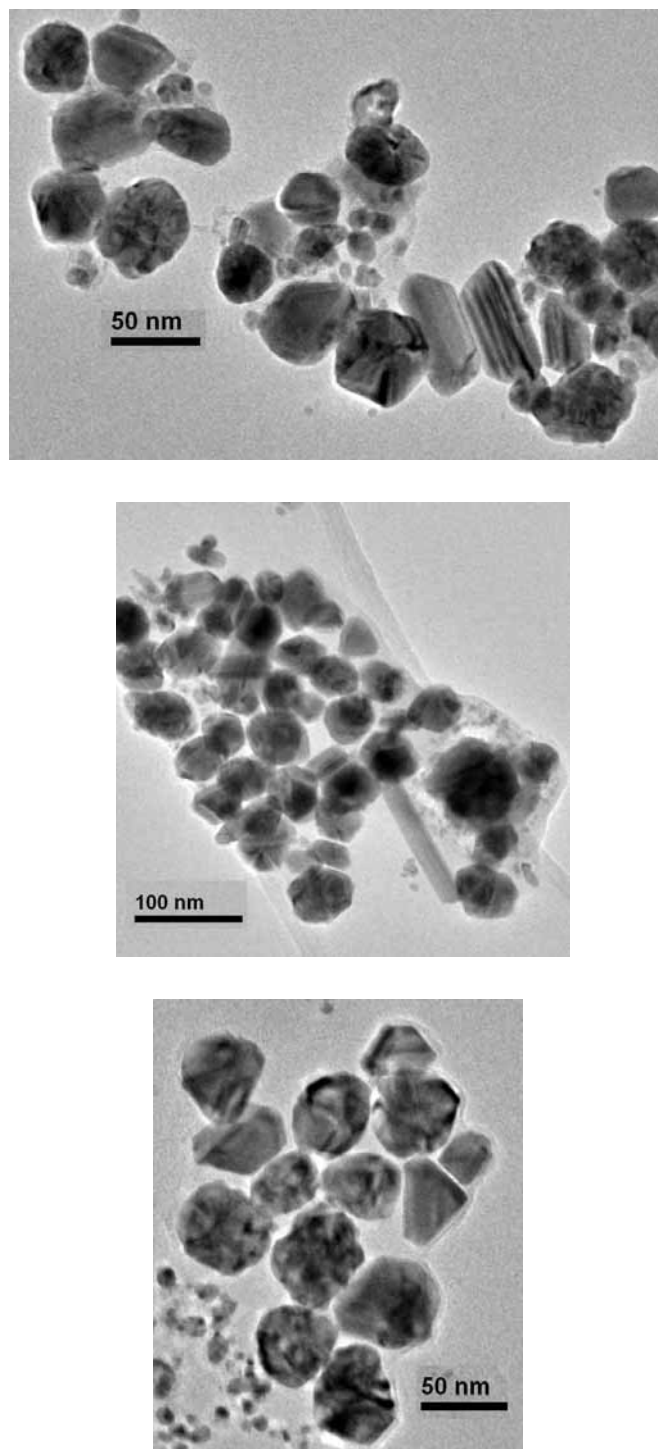


Figure II-30 – Images par microscopie électronique à transmission (TEM) des nanoparticules d'argent obtenues en réduisant AgNO_3 avec du citrate de sodium

Nous avons mené une étude de nos solutions colloïdales d'argent en fonction du pH. Les résultats obtenus sur le Zêtamètre DELSA 440SX (Beckman Coulter) sont présentés figure II-31. A partir de ces résultats il apparaît que les solutions sont stables pour des pH supérieurs à 6.

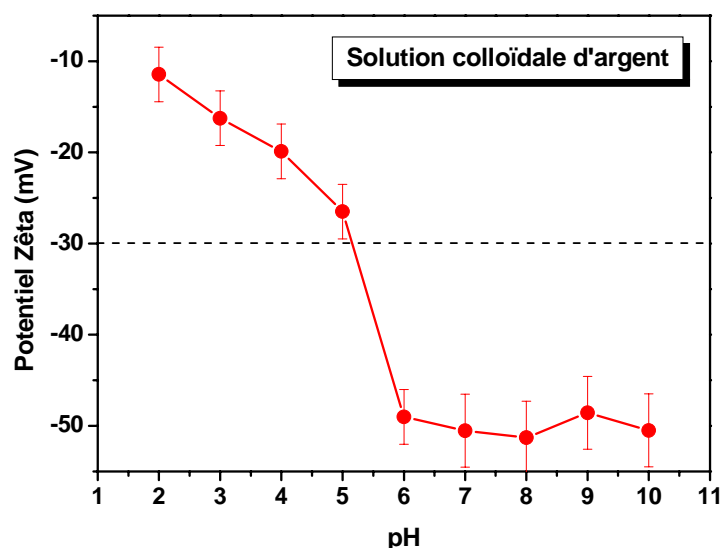


Figure II.31 – Potentiel Zêta des solutions colloïdales d'argent en fonction du pH.

II-4-3 Procédure de Silanisation

La figure II-32 représente schématiquement l'expérience d'immobilisation de nanoparticules d'argent sur les substrats en verre silanisés APTMS. La procédure de silanisation est tout à fait similaire à celle utilisée pour les colloïdes d'or présentée figure II-8.

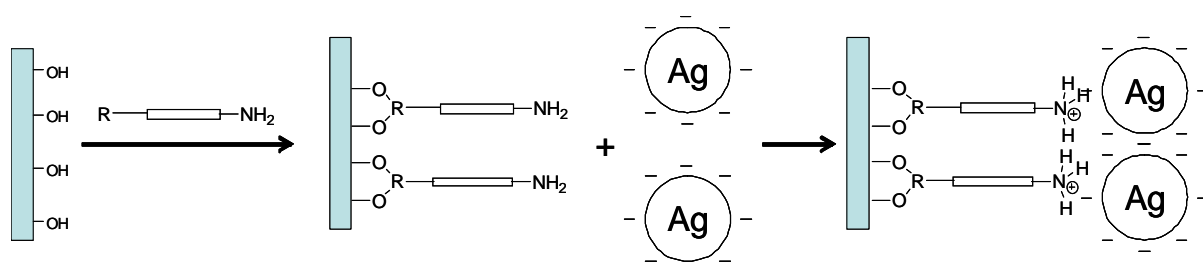


Figure II.32 – Principe d'immobilisation de nanoparticules d'argent sur des substrats de verre fonctionnalisés par l'APTMS

Les figures II.33 et 34 présentent la topographie des nanoparticules d'or greffées sur des substrats de verre silanisés. Pour une étude paramétrique, la microscopie électronique à balayage s'est avérée plus pertinente. Comme pour l'étude précédente sur l'or, la microscopie à force atomique a alors été utilisée uniquement pour les mesures dimensionnelles (distances inter-particules, tailles, ...).

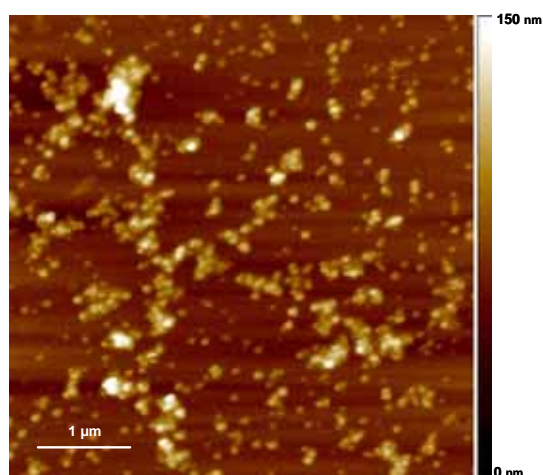


Figure II.33 – Image IC-AFM obtenue sur un substrat faiblement recouvert par des nanoparticules d'argent.

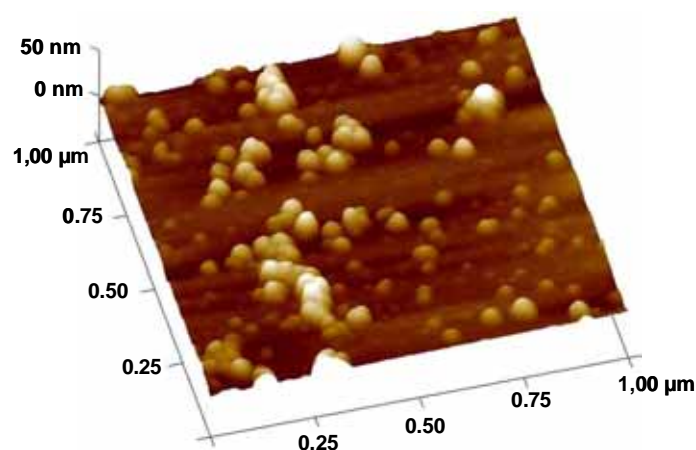


Figure II.34 – Image AFM 3D de nanoparticules d'argent immobilisées sur une lame de verre silanisée (APTMS), préparée en immergeant le substrat dans une suspension de particules colloïdales d'argent à 50C° pendant 3 mn.

Les mesures XPS obtenues sur des colloïdes immobilisés sur la lame de verre silanisée sont présentées figures II-9 et II-35. Elles présentent les contributions des éléments C(1s) et O(1s). La décomposition du pic du carbone fait apparaître deux contributions principales, une à 284,8 eV (88%) caractéristique des carbones $\underline{\text{C}}$ -(C,H), et une seconde à 286,7 (7%) caractéristique du carbone impliqué dans la fonction carboxylate $\text{O}=\underline{\text{C}}-\text{O}^-$ (ion citrate). Le second spectre de la figure II.35 a été enregistré dans la zone où est attendu l'oxygène O1s. La décomposition fait apparaître une bande à 531,1 eV (84%) attribuée aux oxygènes impliqués dans la fonction acide carboxylique $(\text{C}=\underline{\text{O}})-\text{OH}$ et une bande à 527,2 (16%) que nous attribuons aux oxygènes de la fonction Carboxylate des ions citrates $\underline{\text{O}}=\text{C}-\underline{\text{O}}^-$.

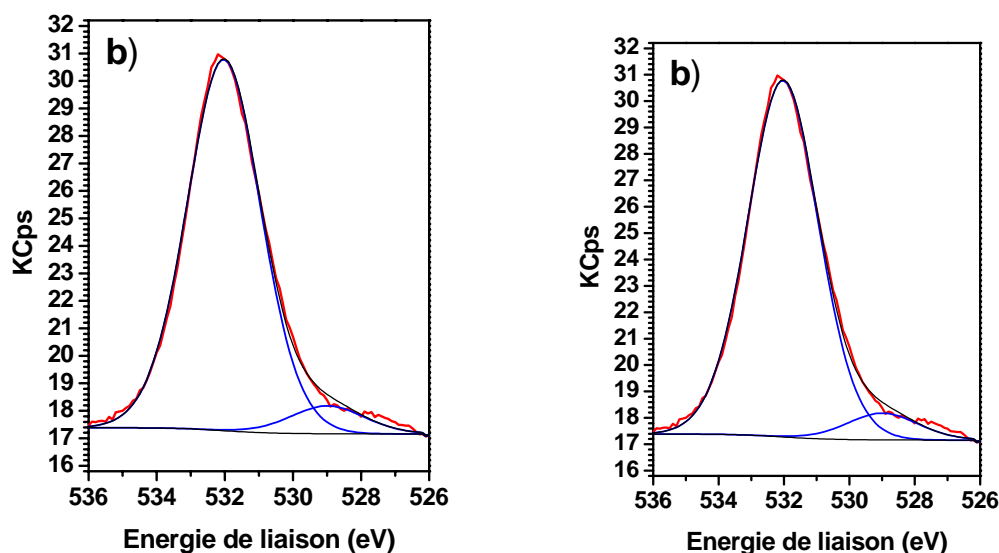


Figure II.35 - Spectres XPS mesurés sur les colloïdes d'argent immobilisés sur une surface de verre. (a) Région de l'oxygène O1s, (b) région du carbone C1s.

Dans ce travail, nous présentons une nouvelle approche pour la préparation de substrats d'argent pour la spectroscopie SERS. Dans notre stratégie nous utilisons des particules d'argent greffées sur des substrats traités par l'APTMS. Des monocouches de colloïdes d'argent peuvent être préparées sur des substrats qui permettent la caractérisation facile, y compris sur des plaques en verre classiques. Plusieurs morphologies peuvent être imaginées et schématisées sur la figure II-36. Notre étude consiste à produire de telles surfaces et de les évaluer en spectroscopie SERS. Pour ce faire nous avons joué sur deux paramètres : la température lors du greffage des nanoparticules et le temps de greffage lui-même.

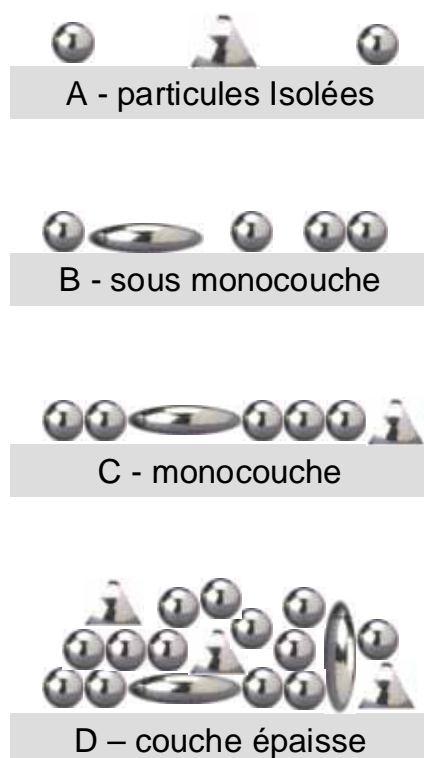


Figure II.36 – Représentation des diverses morphologies obtenues pendant l'immobilisation de colloïdes sur des substrats de verre traités APTMS.

II-4-4 Effet de la température lors du greffage

Les images traduisant les distributions des colloïdes déposés sur des substrats de verre immergés dans la solution colloïdale d'argent à 40, 50, 60°C pendant 5 minutes sont montrées sur la figure II- 37. Nous voyons des morphologies différentes des substrats de SERS aux différentes températures. A 60°C (et 70°C, non montrée ici), une distribution homogène et régulière sur une grande surface n'a pas été obtenue, car l'augmentation de la température augmente aussi la mobilité des nanoparticules et crée la coalescence spontanée des particules sur la surface. Ce phénomène conduit à de très gros agrégats.

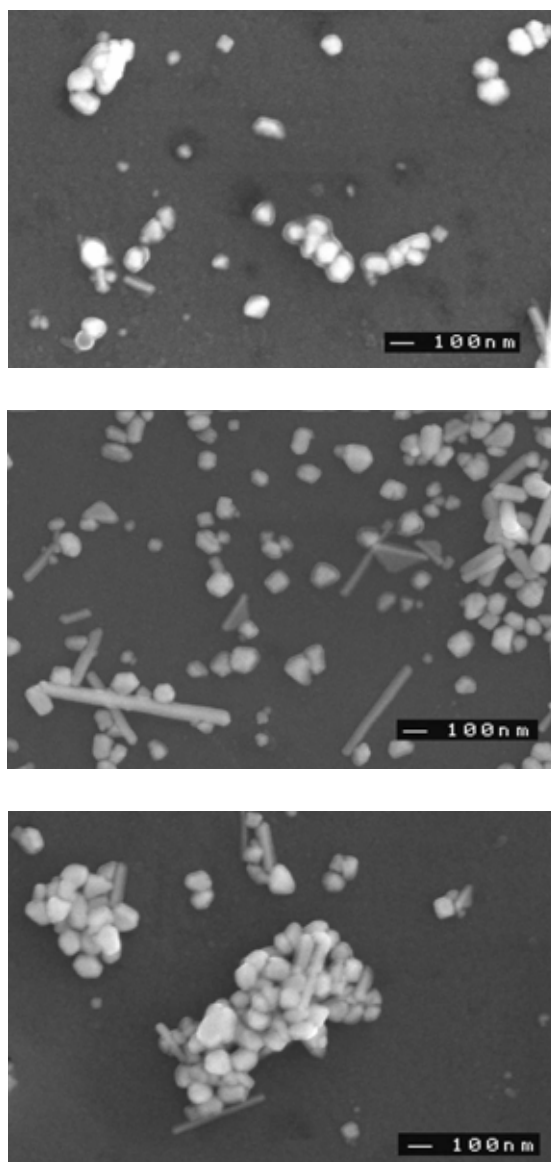


Figure II.37 - Images de microscopie électronique MEB de films de nanoparticules d'argent préparés par immersion de la lame silanisée APTMS dans une suspension de particules (35 nm) d'argent pendant 5 min, à (a) 40 °C, (b) 50 °C (c) 60 °C.

Comme illustré sur la figure II.37, la meilleure température pour produire une surface avec une distribution 2D de nanoparticules d'argent est 50°C. Nous avons immergé la surface produite dans de l'eau à 50°C pendant 1 h, et ceci n'a entraîné aucun effet sur le

spectre d'absorption optique. Ceci montre une grande stabilité de la surface obtenue. La température optimale pour le greffage des nanoparticules d'argent est ainsi légèrement plus haute que pour les nanoparticules d'or. La raison se situe au niveau des tailles des particules. En effet, la taille des nanoparticules d'argent est plus grande que celle des nanoparticules d'or, donc la formation de la première couche d'argent prend plus de temps que pour l'or. Il est aussi clair que l'agrégation est beaucoup plus marquée avec l'argent qu'avec l'or. Ceci est un point déjà bien observé et reporté dans la littérature.

II-4-5 Effet du temps d'immersion sur la morphologie des substrats SERS

La figure II-38 montre les images MEB de films de colloïdes d'argent préparés par immersion de lames de verre silanisées APTMS dans une suspension de particules d'argent de taille équivalente voisine de 35 nm durant différents temps. Entre 5 et 15 minutes d'immersion, on peut observer : (i) une couche 2D de petits agrégats isolés de colloïdes d'argent ; (ii) les agrégats sont très proches et la surface est globalement uniforme avec une bonne régularité sur une large zone. Cette zone est appropriée pour des besoins en détection, et les surfaces montrent un niveau important de stabilité dans le temps.

À partir de 20 minutes, les petits agrégats se touchent et se recouvrent pour former de gros agrégats irréguliers qui augmentent en taille avec le temps. Au bout d'une heure, la surface est totalement recouverte par un tapis de colloïdes, formant alors une structure 3D avec une apparence régulière.

II-4-6 Spectres d'absorption des nanoparticules

Il est bien connu que les nanoparticules métalliques présentent une absorption dans la région UV-Visible liée à la présence de la résonance de plasmons localisés. La bande de plasmons de surface est directement liée aux électrons libres de la bande de conduction du métal, et devient « visible » (se couple à la lumière) en raison de la petite taille des particules. On parle alors de plasmons localisés [55]. Le déplacement en longueur d'onde de cette bande d'extinction (absorption + diffusion) est directement dépendant de la taille des particules, des espèces adsorbées sur sa surface, et des fonctions diélectriques des matériaux et liquides comme nous le verrons au chapitre 4. Une manière unique de caractériser ces particules métalliques est alors de mesurer les changements sur le spectre d'absorption (extinction). La longueur d'onde de résonance donne alors une indication sur la taille des particules, voire la forme et les distances inter-particules [56].

Le greffage (et l'agrégation) des colloïdes d'argent sur le substrat peut ainsi être mesuré par spectroscopie UV-vis. La figure II-39 montre le spectre d'adsorption des colloïdes d'argent en solution. Il y a un maximum d'extinction net et singulier autour de 420 nm, due à l'excitation de résonance des oscillations de plasmons, c'est-à-dire, la résonance des plasmons de surface.

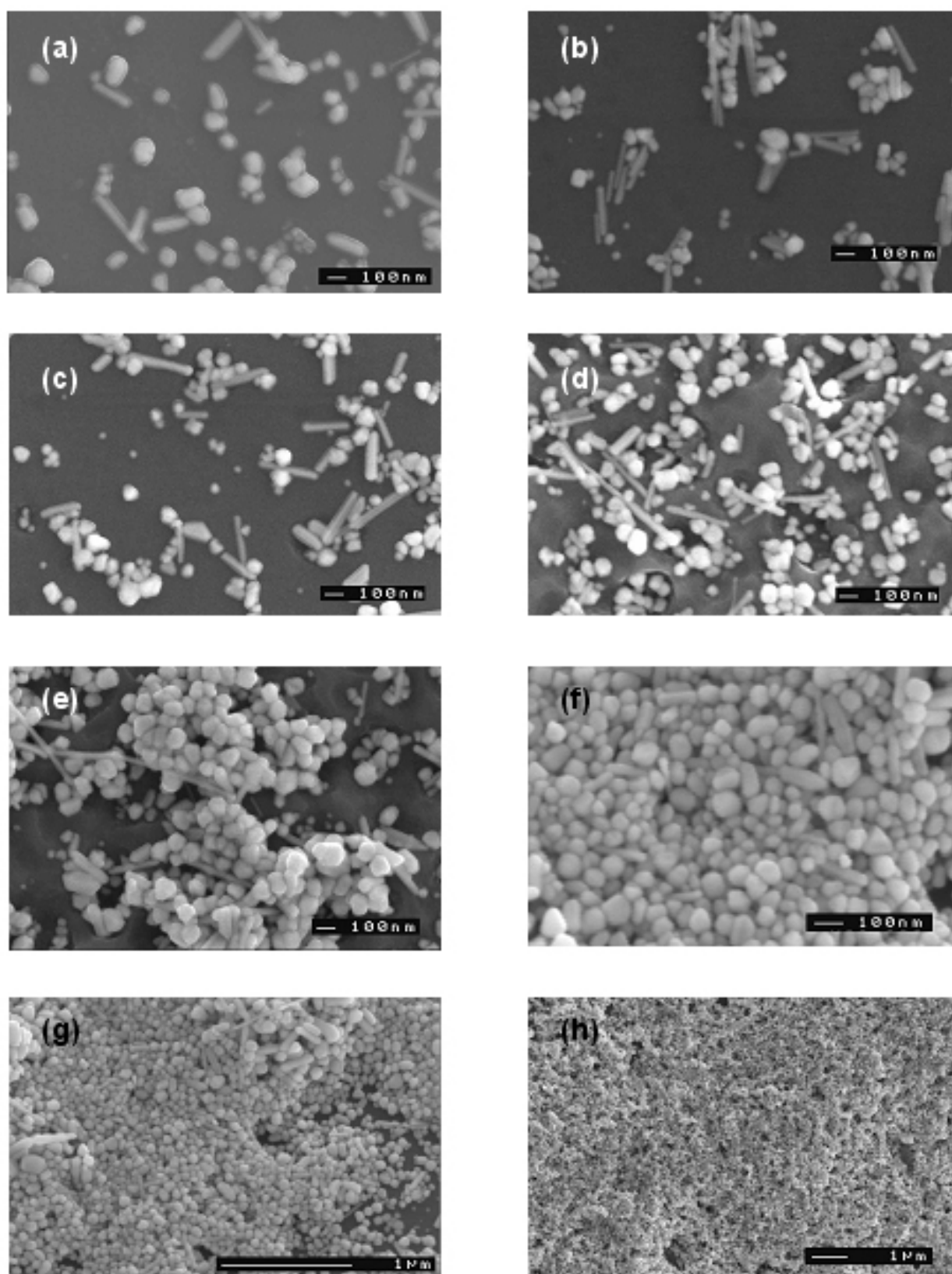


Figure II.38 - Images MEB de films de colloïdes d'argent préparés par immersion de verres silanisés dans une suspension de particules 33-nm de colloïdes d'argent pendant : (a) 3 min ; (b) 5 min ; (c) 15, (d) 20 min ; (e) 40 min ;(f) 60 min et (g et h) 1h30 min.

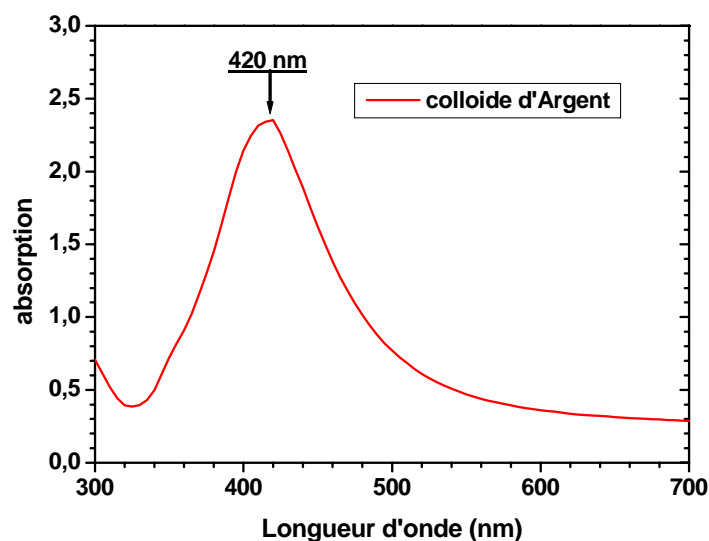


Figure II.39 - Spectre d'extinction de nanoparticules d'argent (35 nm) dispersées dans une solution aqueuse.

La figure II-40 présente les spectres d'extinction des substrats après immobilisation des nanoparticules pendant différents temps de greffage (3, 5, 20, 30, 40, 50 et 60 minutes) dans une solution colloïdale de nanoparticules d'argent à 50°C. Les spectres ne présentent qu'une large bande, centrée autour de 445 nm, décalée de plus de 25 nm par rapport aux colloïdes isolés en solution. Ce décalage est la manifestation des interactions des nanoparticules proches formant des agrégats. Signalons aussi l'augmentation monotone et régulière de l'absorption au pic de résonance en fonction du temps d'immersion (figure II-41). Ce résultat corrobore les images MEB de la figure II-38.

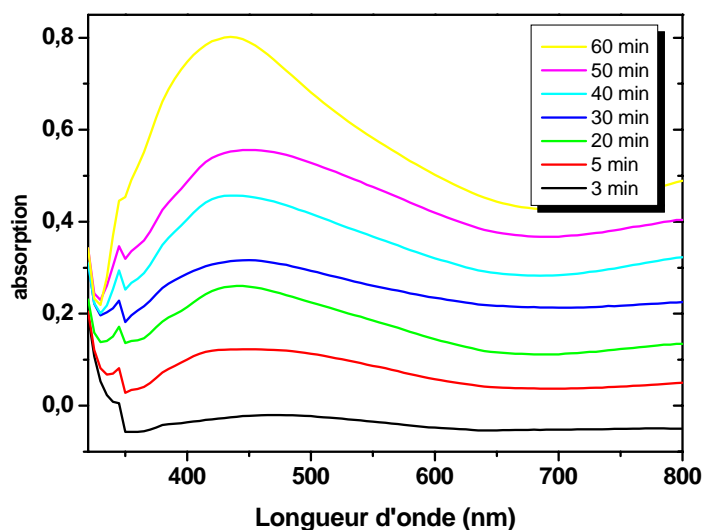


Figure II.40 - Spectres d'absorption mesurés sur des lames de verre silanisées après un temps d'immersion de 3, 5, 20, 30, 40, 50, et 60 minutes à 50°C dans la solution de colloïdes d'argent.

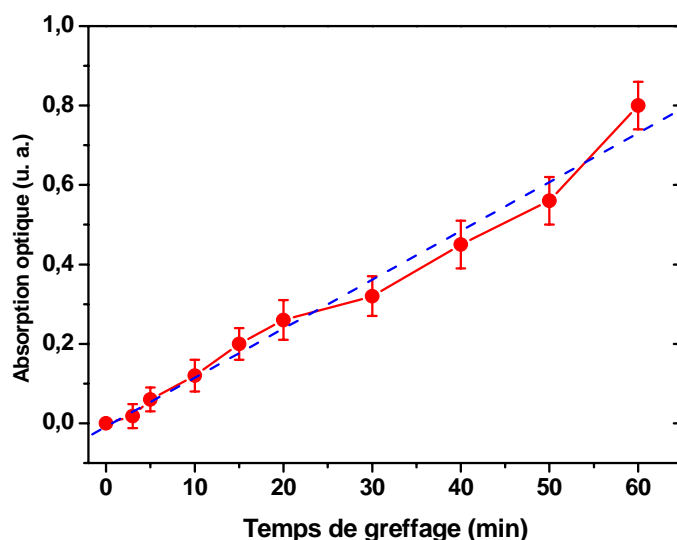


Figure II.41 - Absorptions maximales en fonction du temps, mesurées à partir des spectres figure II-40.

II-4-7 Mesures de diffusion SERS

L'argent est le meilleur matériau pour réaliser des surfaces actives SERS. Les dispersions colloïdales de nanoparticules d'argent sont les supports SERS les plus employés dans les travaux de recherche et représentent le cas le plus favorable. En plus de la simplicité de la préparation et de la caractérisation, ces agrégats d'argent montrent une exaltation remarquablement forte. L'intensité du signal SERS dépend de la section efficace de diffusion Raman de la molécule adsorbée, de l'intensité de laser d'excitation, et du nombre de molécules qui sont impliquées dans le processus SERS. L'effet SERS se produit en raison des champs électromagnétiques et des gradients de champs très forts disponibles dans les « points chauds » du réseau fractal de colloïdes d'argent [57]. Par conséquent, les molécules impliquées dans l'effet SERS sont principalement celles adsorbées sur les agrégats qui sont favorables aux résonances de plasmons de surface. Rappelons que l'existence des « points chauds » pour une longueur d'onde d'excitation donnée dépend aussi fortement de la géométrie des agrégats.

Dans ce travail, nous avons utilisé des nanoparticules d'argent pour étudier les spectres SERS, spectres obtenus à partir des lames de verre recouvertes partiellement et totalement de colloïdes d'argent, et plongées dans une solution de cristal violet 10^{-6} M. Les longueurs d'onde de travail (d'excitation) ont été choisies à 514,5, 676,4 nm et 1064 nm, et la région d'étude allait de 750 à 1800 cm^{-1} . L'intensité de SERS du cristal violet CV varie de manière significative avec la topologie des substrats. Pour comparer l'intensité de Raman obtenue sur des substrats immergés pendant des temps différents dans la solution colloïdale, et optimiser le greffage des substrats, nous avons examiné les plaques en verre traitées APTMS dans diverses conditions (temps d'immersion et température de la solution colloïdale). La détection Raman avec la technique « dip » a été effectuée après l'immersion du substrat dans une solution de CV de 10^{-6} M. La technique « dip & dry » a été effectuée après avoir enlevé, lavé et séché la surface. Sur

les spectres de diffusion Raman, nous avons concentré notre attention sur la vibration correspondant à l'élongation de valence des liaisons C-H des cycles aromatiques (dans le plan) observée à 1180 cm^{-1} .

Raman visible

Les figures II-42 et 43 montrent les spectres Raman enregistrés et l'intensité de la bande à 1180 cm^{-1} pour une excitation de $676,4\text{ nm}$, en fonction du temps d'immersion. Dans le cas « Dip & Dry », au début l'intensité Raman augmente fortement, mais après 20 minutes elle commence à diminuer (voir figure II-43). Nous avons mesuré des spectres SERS à cinq endroits différents minimum, aux bords et au centre de l'échantillon. Les résultats examinés au temps « 15 minutes » indiquent que l'intensité de signal à différents endroits est presque toujours la même. Nous pouvons conclure que le film d'argent obtenu en déposant les colloïdes d'argent agrégés après 15 minutes d'immersion a une meilleure homogénéité qu'à d'autres temps d'immersion (confirmé et montré par les images MEB).

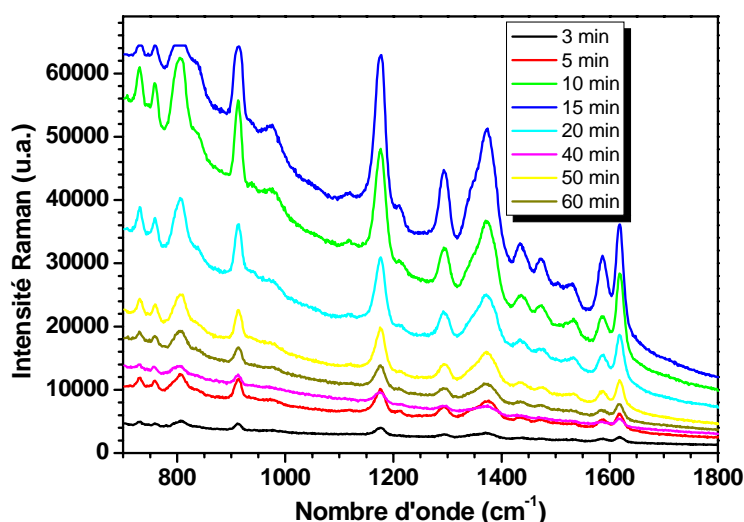


Figure II.42 – Spectres de diffusion Raman SERS enregistrés sur un substrat greffé de nanoparticules d'argent, immergé dans une solution de cristal violet 10^{-6}M (méthode « Dip and dry »). Les spectres ont été enregistrés pour différents temps d'immersion dans la solution colloïdale (3, 5, 10, 15, 20, 40, 50 et 60 minutes). Ligne d'excitation : 676.4 nm , puissance laser 50mW .

La figure II-44 montre les résultats SERS obtenus avec la technique « dip ». Dans cette configuration les mesures SERS sont faites dans une solution de cristal violet. Les nanoparticules greffées se comportent alors comme dans une dispersion colloïdale d'argent. Dans cette solution colloïdale, l'espace entre les particules d'argent négativement chargées est rempli par la solution de CV qui est positivement chargée, donc il y a un transfert de charges (CT) à travers le système molécule-métal [43]. L'intensité Raman mesurée par les deux techniques « dip » et « dip & dry », montre que l'exaltation Raman observée par la technique « dip & dry » est plus forte qu'avec la

méthode « dip ». La raison probable vient de l'indice de réfraction de la solution qui est plus élevé que l'air, (comme observé en début de chapitre sur les nanoparticules d'or).

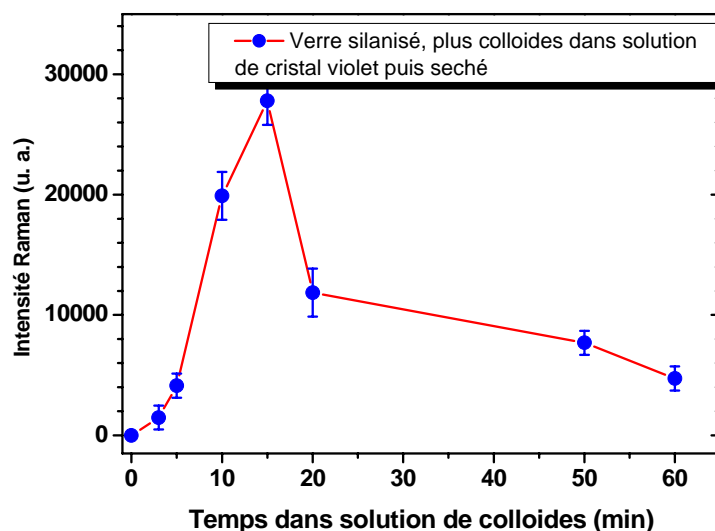


Figure II.43 –Intensités de diffusion Raman mesurées à 676.4 nm pour la bande à 1180 cm^{-1} .

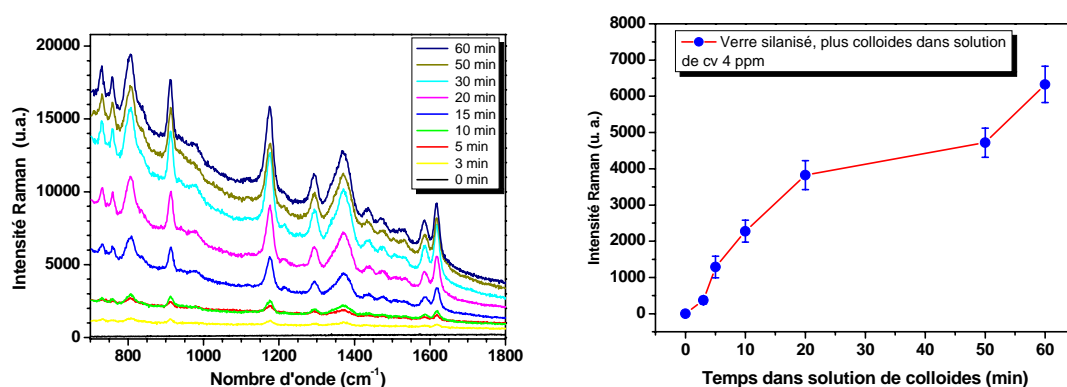


Figure II.44 –Spectres de diffusion Raman SERS enregistrés sur un substrat greffé de nanoparticules d'argent, immergé dans une solution de cristal violet 10^{-6}M (méthode « Dip »). Les spectres ont été enregistrés pour différents temps d'immersion dans la solution colloïdale (0, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 50 et 60 minutes). Ligne d'excitation : 676.4 nm, puissance laser 50mW. (à droite) Intensités de diffusion Raman mesurées à 676.4 nm pour la bande à 1180 cm^{-1} .

Les figures II-45 et 46 montrent des résultats tout à fait similaires enregistrés à 514,5 nm. L'intensité d'exaltation en fonction du temps d'immersion de la lame de verre silanisée dans la solution colloïdale d'argent présente un maximum autour de 15 minutes pour des échantillons séchés. Ce phénomène n'est pas observé pour les mêmes films sondés alors qu'ils plongeaient dans la solution de cristal violet (configuration « dip »).

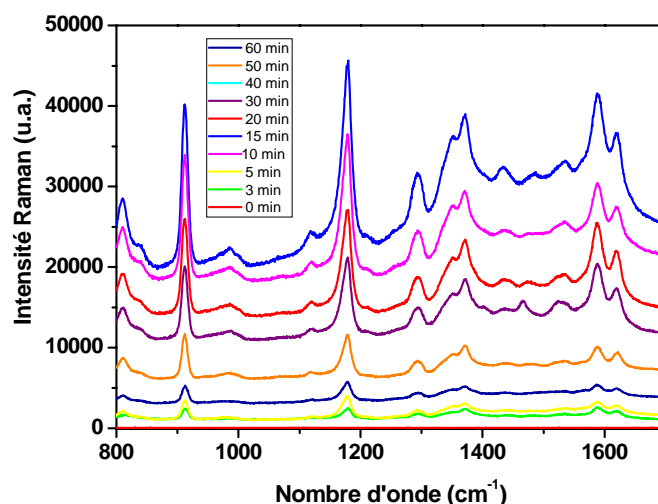


Figure II.45 – Spectres de diffusion Raman SERS enregistrés à 514,5 nm sur un substrat greffé de nanoparticules d'argent, immergé dans une solution de cristal violet $10^{-6}M$ (méthode « **Dip and dry** »). Les spectres ont été enregistrés pour différents temps d'immersion dans la solution colloïdale (0, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 et 60 minutes). Ligne d'excitation : 514,5 nm, puissance laser 50mW.

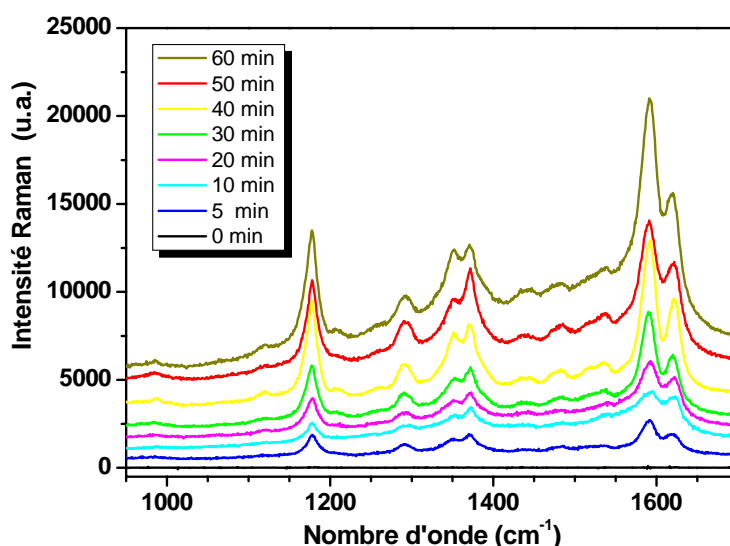


Figure II.46 – Signal SERS enregistré sur un substrat immergé dans une solution de cristal violet de $10^{-6}M$. Des spectres de Raman sont enregistrés pour différents temps d'immersion dans la solution de colloïdes d'argent : 0, 3, 5, 10, 20, 30, 40, 50 et 60 minutes ; ligne d'excitation : 514.5 nm ; puissance de laser 50mW. (région spectrale de 950 -1700 cm^{-1}).

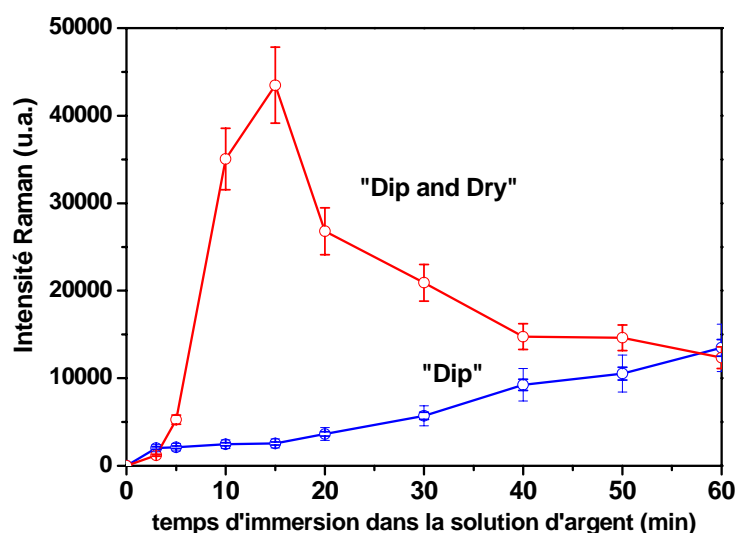


Figure II.47 – Comparaison de l'intensité de Raman mesurée sur la bande de 1180 cm^{-1} en fonction de « dip » et « dip & dry ».

FT-Raman

Sur la figure II-48 sont présentés les spectres de cristal violet obtenus à 1064 nm sur les lames de verre couvertes de colloïdes d'argent. Deux spectres comparent la réponse de diffusion Raman des substrats, le premier ayant subi une silanisation alors que le second a simplement été nettoyé. On remarque l'efficacité du traitement de silanisation, qui conduit à un signal significativement plus intense que la lame de verre simplement plongée dans la solution de nanoparticules d'argent. On notera néanmoins que de nombreux colloïdes se sont agrégés et adsorbés sur le verre non traité, car le signal Raman n'est pas aussi faible (voire nul) que si nous avions simplement plongé la lame de verre native dans la solution de cristal violet.

La seconde comparaison peut être faite pour une lame plongée dans une solution à 4 ppm de cristal violet, et une seconde solution concentrée à 1 ppb . Le signal est seulement atténué d'un facteur 10 malgré une dilution de plus de 3 ordres de grandeur. Le spectre reste tout à fait exploitable, et il est probable que la limite de détection soit encore plus basse.

L'étude systématique en fonction du temps d'immersion et de la température n'a pas été réalisée à cette longueur d'onde, car nous étions loin de la résonance de plasmons de surface et de la résonance de la molécule sonde. Il paraissait difficile alors de parler de diffusion Raman assistée par les plasmons localisés, objet de notre étude.

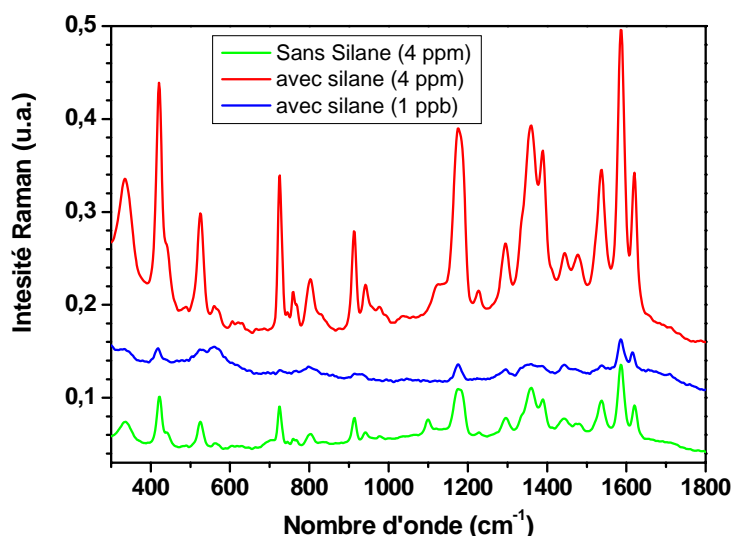


Figure II.48 – Comparaison entre spectres de diffusion Raman mesurés à 1064 nm dans trois situations différentes indiquées sur le graphe (configuration « dip and Dry »).

II-5 Conclusion

L'immobilisation rapide de nanoparticules d'or et d'argent en un réseau 2D régulier avec de courtes durées d'immersion (de greffage) a été obtenue sur des substrats en verre préalablement silanisés à la température de greffage de 40°C et 50°C respectivement. Les changements de morphologie des surfaces ainsi réalisées selon les différents temps d'immersion ont été étudiés par microscopie électronique à balayage et par spectroscopie optique (UV-vis). Des différences importantes ont été observées entre les dispersions colloïdales d'or et d'argent. Pour les nanoparticules d'or nous avons obtenu des dispersions de tailles faibles, et des géométries de nanoparticules sphériques. Le travail similaire sur l'argent ne nous a pas conduit aux mêmes résultats. Les nanoparticules observées par microscopie électronique à balayage ont fait apparaître de fortes dispersions dans les géométries, de la sphère au cylindre, en passant par des triangles... D'autre part, la répartition spatiale des nanoparticules sur les lames de verre silanisées s'est avérée très différente selon la nature des colloïdes. Concernant les courbes d'extinction, nous avons constaté des décalages vers les grandes longueurs d'onde (rouge) du pic lié à la résonance des plasmons localisés, avec une plus ou moins grande importance selon la morphologie constitutive de nanoparticules et des agrégats.

L'efficacité des surfaces pour la diffusion Raman exaltée (SERS) a été comparée en employant deux techniques, indiquées comme « dip » et « dip & dry », et ceci dans des solutions de cristal violet 10^{-6} M. En utilisant ces deux techniques, l'intensité de la diffusion Raman SERS a varié de manière significative avec le changement de la répartition des colloïdes sur les substrats. Un temps de greffage avoisinant les 15 minutes est apparu comme le meilleur compromis, que ce soit pour l'argent ou l'or.

Les raisons des changements sur les intensités de diffusion SERS ont été expliquées en se basant sur les effets électromagnétiques et les transferts de charge. De même, l'intensité du signal SERS augmente de la configuration « dip » à la configuration « dip & dry ». Une explication de ce comportement pourrait se baser sur les changements d'indice de réfraction des solutions aqueuses ($n \approx 1.33$) et de l'air ($n \approx 1$). L'indice de réfraction élevé du milieu environnant cause une perte significative de la lumière par réflexion à l'interface air-liquide.

Bibliographie

- [1] JA .Dahl, BLS. Maddux, Hutchison JE. Chem Rev 2007;107:2228J. A. Creighton, C. G. Blatchford, M. G. Albrecht, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 (1979) 75- 790.
- [2] T. Masciaglioli, W-X .Zhang. Environ Sci Technol, 37 (2003)102A–8A.
- [3] Smith AM, Duan H, Rhyner MN, Ruan G, Nie SA. Phys Chem Chem Phys, 8 (2006)3895.
- [4] L. Novotny, B. Hecht, Principles of Nano-Optics. Cambridge University Press. 2006.
- [5] J. Kimling, M. Maier, B. Okenve, V. Kotaidis, H. Ballot, A. Plech, J. Phys. Chem. B110 (2006) 15700.
- [6] F. Toderas, M. Baia, L. Baia, S. Astilean, Nanotechnology. 18 (2007) 255702.
- [7] Q. Chang, SunProgress in Materials Science. 54 (2009) 179–307
- [8] M.K. Hossaina, b, K. Shibamotoc, K. Ishiokaa,b, M. Kitajima, Journal of Luminescence .122–123 (2007) 792–795.
- [9] Turkevich,P. C. Stevenson,J. Hillier, Discuss.Faraday Soc. 11 (1951) 55.
- [10] G.Frens, Nature Physical Science (1972) 20.
- [11] J. Turkevich, Gold Bull. 18 (1985) 125.
- [12] M. C. Daniel,D. Astruc, Chem. Rev. 104 (2004) 293.
- [13] N. L. Rosi,C. A. Mirkin, Chem. Rev. 105 (2005) 1547.
- [14] K. C. Grabar,R. G. Freeman,M. B. Hommer,M. J. Natan, Anal. Chem. 67 (1995) 735.
- [15] J. A. Dahl,B. L. S. Maddux,J. E. Hutchison, Chem. Rev. 107 (2007) 2228.
- [16] Y. Yang, M. Nojami, J.Shi, H.Chen, G. Ma, S.Tang, Phys. Chem. B 109 (2005) 4865
- [17] M. J. Hostetler, J. Wingate, C.-J. Zhong, J. E. Harris, R. W. Vachet, M. R. Clark, J. D. Londono Langmuir. 14 (1998) 17-30
- [18] G. Frens , Nature Phys Sci. 241 (1973) 20-22
- [19] A. Lucotti, G. Zerbi, Sensors and Actuators. B 121 (2007) 356–364
- [20] R.G. Freeman, K.C. Grabar, K.J. Allison, R.M. Bright, J.A. Davis, M.A. Jackson, P.C. Smith, D.G. Walter, M.J. Natan, Science 267 (1995) 1629.
- [21] Schneider S, Halbig P, Grau H, Nickel M. J Chem Soc Faraday Trans 75 (1979)790.
- [22] C.D. Keating, M.D. Musick, M.H. Keefe, M.J. Natan, J. Chem. Educ. 76(1999) 949
- [23] S.L. Westcott, S.J. Oldenburgh, T. Randal Lee, N.J. Halas, Langmuir 14(1998) 5396.
- [24] K.C. Grabar, K.J. Allison, B.E. Baker, R.M. Bright, K.R. Brown, R.G.Freeman, A.P. Fox, C.D. Keating, M.D. Musick, M.J. Natan, Langmuir 12 (1996) 2353.
- [25] J. Zheng, Z. Zhu, H. Chen, Z. Liu, Langmuir 16 (2000) 4409.
- [26] Y. Jin, X. Kang, Y. Song, B. Zhang, G. Cheng, S. Dong, Anal. Chem. 73(2001) 2843
- [27] O. Seitz, M.M. Chemini, E. Cabet-Deliry, S. Truong, N. Felidj, C. Perruchot, S.J. Greaves, J.F.Watts, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, 218 (2003) 225.
- [28] A.N. Shipway, E. Katz, I. Willner, Chem. Phys. Chem. 1 (2000) 18
- [29] N. Hajduková, M. Procházka, J. Štěpánek and M. Špírková, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 301(2007) 264–270.
- [30] T. Ujvári, A. Kolitsch, A. Tóth, M. Mohai and I. Bertóti, Diamond and Related Materials 11(2002) 1149–1152.
- [31] G. Beamson, D. Briggs, High Resolution XPS of Organic Polymers The Scienta ESCA300 Database, Wiley, Chichester, 1992.

- [32] A. Lucotti, G. Zerbi, *Sensors and Actuators. B* 121 (2007) 356–364
- [33] A.N. Shipway, E. Katz, I. Willner, *Chem. Phys. Chem.* 1 (2000) 18.
- [34] S. Nie, S.R. Emory, *Science*. 275 (1997) 1102.
- [35] K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp, L.T. Perelman, I. Itzkan, *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 1667.
- [36] K. C. Grabar, K. J. Allison, B. E. Baker, *Langmuir*, 12 (1996) 2353-2361.
- [37] K. C. Grabar, R. G. Freeman, Michael B. Hommer, and M. J. Natan *Anal. Chem.* 67 (1995) 735-743
- [38] N. Hajdukov' a et al., *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 301 (2007) 264–270
- [39] P. Baudhin. P. Van der Smitten, S. Beauvois, P. Courtoy. In *Colloidal Gold: Principles, Methods, and Applications*; Hayat, M. A. Ed, Academic Press: San Diego. 2 (1989) 2-17
- [40] S. Basu, S. Kumar Ghosh, *Journal of Colloid and Interface Science*. 313 (2007) 724–734.
- [41] S.K. Ghosh, S. Kundu, M. Mandal, S. Nath, T. Pal, *J. Nanopart. Res.* 5(2003) 577.
- [42] A. Wei, B. Kim, B. Sadtler, S.L. Tripp, *Chem. Phys. Chem.* 12 (2001) 743.
- [43] T.M. Cotton, J.-H. Kim, G. D. Chumanov, *J. Raman Spectrosc.* 22(1991) 729.
- [44] Tao A, Sinsermsuksaku P, Yang P. *Angew Chem Int* ,45 (2006) 4597.
- [45] Wiley B, Sun Y, Mayers B, Xi Y. *Chem-Eur J* 11 (2005) 454.
- [46] Lee PC, Meisel D. *J Phys Chem* 86 (1982) 3391.
- [47] Kapoor S, Lawless D, Kennepohl P, Meisel D, Serpone N. *Langmuir* 10 (1994) 3018.
- [48] Rosi NL, Mirkin CA. *Chem Rev* 105 (2005) 1547.
- [49] Henglein A. *Chem Rev* 1989;89:1861. Creighton J, Blatchford C, Albrecht M. *Photochem Photobiol* 60 (1994) 605.
- [50] R.G. Freeman, K.C. Grabar, K.J. Allison, R.M. Bright, J.A. Davis, A.P. Guthrie, M.B. Hommer, M.A. Jackson, P.C. Smith, D.G. Walter, M.J. Natan, *Science* 267 (1995) 1629.
- [51] J. Schmitt, P. Ma'chtle, D. Eck, H. Mo'hwald, C.A. Helm, *Langmuir* 15 (1999) 3256.
- [52] K.C. Grabar, K.J. Allison, B.E. Baker, R.M. Bright, K.R. Brown, R.G. Freeman, A.P. Fox, C.D. Keating, M.D. Musick, M.J. Natan, *Langmuir* 12 (1996) 2353.
- [53] P.C. Lee, D. Meisel, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 3391.
- [54] Cao YW, Jin RC, Mirkin CA. *Science* 297 (2002) 1536.
- [55] Burda C, Chen X, Narayanan R, El-Sayed MA. *Chem Rev*, 105 (2005) 1025.
- [56] Tessier PM, Velev OD, Kalambur AT, Rabolt JF, Lenhoff AM, Kaler EW. *J Am Chem Soc*, 122 (2000) 9554.
- [57] Kneipp, K.; Kneipp, H.; Itzkan, I.; Dasari, R. R.; Feld, M. S. *Chem. Rev.* 99 (1999) 2957.

CHAPITRE III

SURFACES RUGUEUSES ET NANOSTRUCTURÉES PAR CYCLES D'OXYDO-REDUCTION :

Facteur d'Exaltation Raman

III-1 Introduction	p81
III-2 Fabrication des couches minces d'or et d'argent - dépôt physique en phase vapeur (évaporation thermique)	p83
III-2-1 Bâti d'évaporation.....	p83
III-2-2 Mesure de rugosité et d'épaisseurs des films.....	p84
III-3 Attaque électrochimique de couches minces d'argent	p86
III-3-1 Réactifs et solutions	p86
III-3-2 Cycle d'oxydoréduction sur couches minces d'argent.....	p86
III-3-3 Etude morphologique des nanostructures créées sur film d'argent.....	p88
III-3-4 Diffusion Raman en fonction du cycle d'oxydo-réduction	p91
III-4 Etude électrochimique sur couches minces d'or	p94
III-4-1 Cycle d'oxydoréduction	p94
III-4-2 Caractérisation de la surface.....	p96
III-4-3 Etude morphologique par microscopie électronique à balayage	p96
III-4-4 Etude par spectroscopie EDX	p98
III-4-5 AFM, profilométrie.....	p98
III-4-6 Absorption optique – courbes d'extinction.....	p101
III-4-7 Exaltation SERS -Effet de la rugosité	p103
III-4-8 Détection limite	p105
III-5 SERS sur lame d'or massive : cas du Polypyrrole	p107
III-5-1 électrochimie sur couches massive d'or	p107
III-5-2 Synthèses du polypyrrole par voie électrochimique sur feuille d'or	p109
III-5-3 Morphologie du film de polypyrrole	p110
III-5-4 Etude SERS de polypyrrole	p111
III-6 Conclusion	p114
Bibliographie	p116

III-1 Introduction

L'exaltation du signal Raman qui se produit sur des substrats rugueux de métaux nobles, tout particulièrement l'argent et l'or, constitue un puissant outil pour obtenir des informations sur les interactions adsorbats-surface. Cette méthode est largement utilisée en raison de sa sensibilité, sa simplicité et son excellente résolution [1][2]. Elle s'applique largement dans l'analyse vibrationnelle de composés organiques présents dans des milieux avec de très faibles niveaux de concentration [3][4].

Comme nous l'avons déjà précisé, les effets d'exaltation de la diffusion Raman par la surface proviennent de deux origines : 1) l'augmentation très importante du champ électromagnétique local (EM) [5][6] ; 2) l'effet « chimique », lié à l'adsorption des molécules d'intérêt sur cette surface, entraîne un transfert de charges du métal vers la molécule [7][8]. Ces effets conjugués et indispensables sont directement liés à la présence de plasmons localisés dont la résonance se situe dans le domaine du visible. Toute topographie de surface favorisant la localisation des plasmons sera potentiellement intéressante, dès lors qu'elle apparaisse sur une surface d'or et l'argent.

Pour générer une forte rugosité de surface, de nombreuses méthodes ont été utilisées. Nous pouvons citer sans être exhaustif, la gravure par plasma [9][10], le dépôt de métaux par pulvérisation cathodique [11], le polissage mécanique en utilisant des abrasifs [12], le dépôt physique par évaporation de vide [13], le dépôt électrochimique [14], le dépôt par sublimation laser [15][16], par irradiation électronique [17][18] etc. D'autre part, une rugosité contrôlable et reproduite de surface peut être réalisée en utilisant une procédure électrochimique d'oxydation/réduction, encore nommée ORCs pour « oxydo-reduction cycles » [19]. Enfin, comme proposée dans la référence [20], la méthode couche-par-couche (LBL) avec formation des films d'or sur une large variété de surfaces a été appliquée pour la préparation de nanostructures tridimensionnelles.

Dans notre travail nous nous sommes limités à revisiter la méthode par électro-érosion, méthode simple et qui reste encore à ce jour une des plus efficaces. En effet, cette méthode électrochimique permet d'augmenter significativement la rugosité de films de métaux par corrosion électrochimique, avec création de nanostructures métalliques, augmentant de fait le nombre de « points chauds » telles que des nanocavités, et nanopointes [21]. Comme nous l'avons détaillé au chapitre précédent, une exaltation forte du champ électromagnétique local est créée entre deux particules de métal, situation que l'on retrouve sur des surfaces rugueuses. Par conséquent, un film mince et rugueux d'or a des effets collectifs EM causés par l'alignement des particules créant un nombre élevé de « points chauds » [20], comme illustré figure III-1.

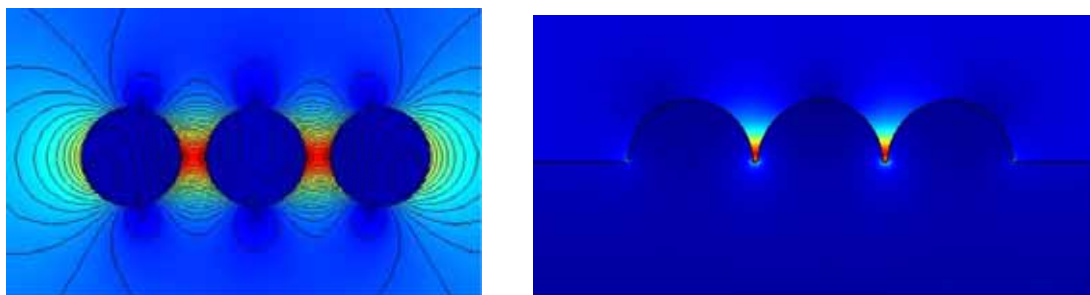


Figure III-1 : Illustration de l'exaltation du champ électromagnétique local créé entre 3 nanoparticules d'or ou dans les cavités générées par la rugosité. Modélisation par éléments finis, particules en or de 24 nm de diamètre, champ incident de longueur d'onde 676 nm.

Dans ce chapitre, nous décrirons les résultats de nos travaux selon le plan suivant :

1- Optimisation de surfaces SERS générées par cyclovoltamétrie cyclique sur des substrats d'argent. En particulier, nous présenterons les étapes suivantes :

- Fabrication des couches minces d'argent par dépôt physique en phase vapeur (évaporation thermique).
- Electrochimie sur couches minces d'argent entre différents potentiels électrochimiques
- Caractérisation de la surface rugueuse d'Ag par microscopie électronique à balayage.
- Etude de l'exaltation Raman en fonction des potentiels d'oxydation et de réduction.
- Etude de l'activité Raman à 676.4 et 514.1 nm.

2- Optimisation de surfaces SERS générées par cyclovoltamétrie cyclique sur des substrats d'or. Nous présenterons les étapes suivantes :

- Fabrication des couches minces d'Or par évaporation thermique sous vide.
- Electro-érosion des couches minces d'or et caractérisation de la surface rugueuse par microscopie à force atomique, microscopie à balayage, courbe d'extinction et analyse chimique EDX.
- Investigation de l'effet de la rugosité sur les spectres SERS et détermination de l'exaltation SERS.
- Comparaison de l'activité Raman pour différentes longueurs d'onde, à savoir, 1064, 676.4 et 514.1 nm.
- Recherche de la limite de détection (LOD) pour la détection du cristal violet dissous en solution aqueuse.

3- Investigation de l'effet SERS sur le Polypyrrole directement synthétisé de manière électrochimique sur des lames d'or massives mais rendues préalablement rugueuses par cycle d'oxydo-réduction. Nous avons suivi les étapes suivantes :

- Electrochimie sur des couches massive d'or.
- Synthèse de polypyrrole par voie électrochimique sur des couches massives d'or

- Caractérisation de la surface de polypyrrole par microscopie électronique.
- Comparaison de l'activité Raman à différentes longueurs d'onde, en particulier 1064, 676.4 et 514.1 nm.

III-2 Fabrication des couches minces d'or et d'argent - dépôt physique en phase vapeur (évaporation thermique)

De nombreuses méthodes peuvent être utilisées pour obtenir des couches métalliques sur différents substrats. Les plus connues sont les deux méthodes dites par dépôts physiques en phase vapeur, à savoir la pulvérisation cathodique [22][23], et l'évaporation thermique sous vide [24][25][26][27]. La méthode privilégiée dans ce travail fut le dépôt par évaporation thermique comme nous allons le décrire ci-dessous :

III-2-1 Bâti d'évaporation

Sur des substrats de verre (0.25cm^2) préalablement nettoyés avec de l'éthanol et un traitement aux ultrasons, puis séchés sous flux d'air sec, les lames sont introduites dans le bâti d'évaporation Alcatel (figure III-2). L'évaporation du métal (l'or et l'argent) est réalisée sous une pression d'environ 6.10^{-6} mbar, dans une enceinte en verre. Les substrats sont placés juste en face du creuset rempli du métal à évaporer (fils métalliques). Le creuset en molybdène est chauffé par effet Joule (à haute intensité électrique) suivant la température de fusion du métal à évaporer (40A pour l'or). Il y a alors fusion puis évaporation ou sublimation du métal qui se dépose sur la lame de verre. La photo du dispositif est présentée sur la figure III-2.

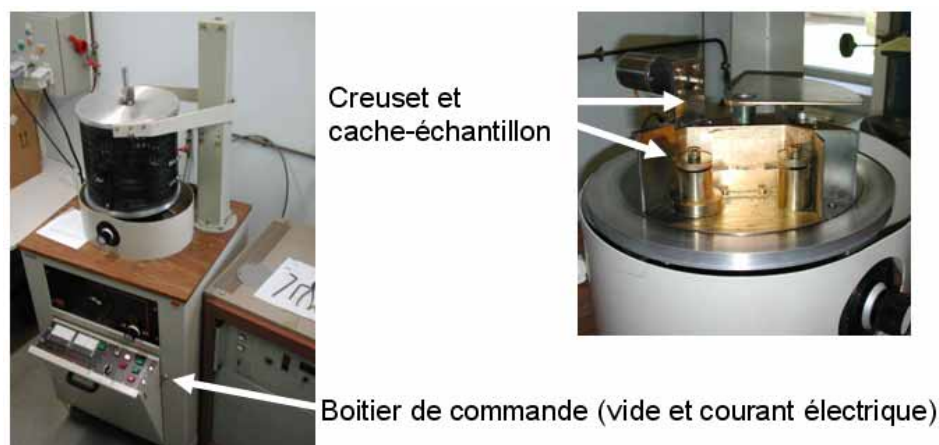


Figure III-2 : Photos du bâti d'évaporation thermique (à gauche) et de la zone d'évaporation et du creuset en molybdène (à droite).

La vitesse de dépôt est modulée par l'intensité fournie pour chauffer le creuset contenant le métal. L'épaisseur de la couche métallique dépend de la quantité d'or évaporée ainsi que de la distance entre le creuset rempli d'évaporat et le porte substrat (nous ne disposons pas de balance à quartz). Des lames en verre supplémentaires introduites lors des campagnes d'évaporation permettent des études complémentaires des couches

réalisées. Ces lames ont ainsi été utilisées pour des études par microscopie à force atomique (AFM), et profilométrie (mesure de l'épaisseur de la couche déposée).

III-2-2 Mesures de rugosité et d'épaisseur des films

Des caractérisations topographiques (rugosité, morphologie) ont alors été menées par microscopie électronique à balayage (FESEM—JEOL JSM 6400 F1) et par microscopie à force atomique (AFM VEECO Nanoscope IIIa). Pour la mesure de l'épaisseur des films, nous avons principalement utilisé l'AFM et le profilomètre (DEKTAK8).

La figure III-3 présente les images (microscopie électronique à balayage) de films d'argent et d'or (épaisseur ~ 150nm).

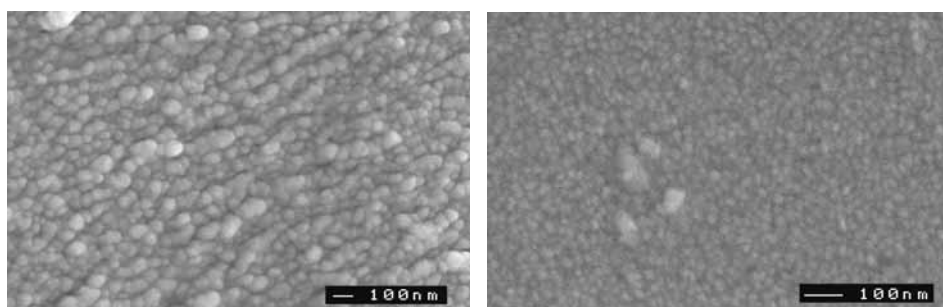


Figure III-3 : Image de microscopie électronique à balayage de Films d'argent (à gauche) et d'or (à droite). (Epaisseur ~ 150nm)

De même, la Figure III-4 présente les images obtenues par IC-AFM de films d'argent et d'or. Ces analyses font apparaître une surface granulaire des dépôts métalliques par évaporation thermique. Néanmoins, toute proportion gardée, les surfaces obtenues sans traitement d'oxydo-réduction, sont particulièrement lisses et très régulières en comparaison avec des films traités, comme nous allons le vérifier.

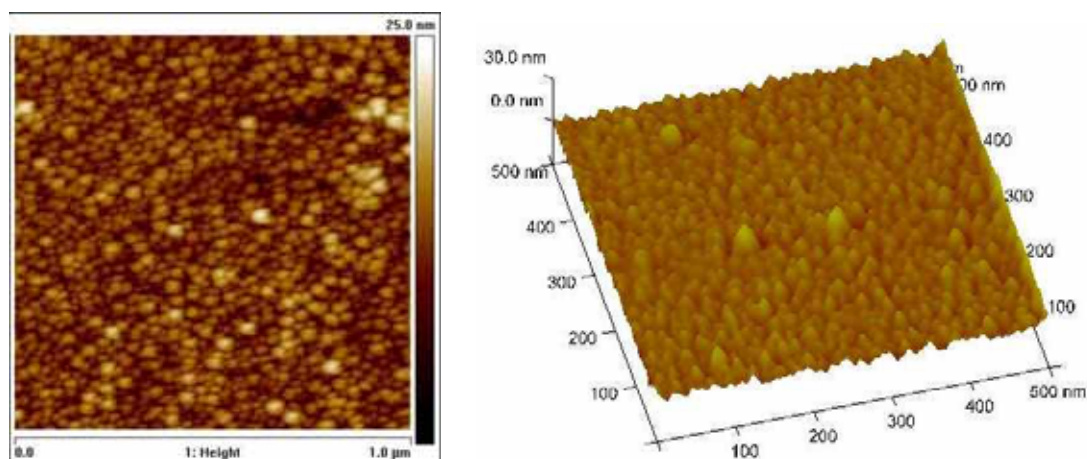


Figure III-4 : Image (IC-AFM) de la surface d'un dépôt d'argent (à droite) et d'or (à gauche) montrant le caractère granulaire de la couche ainsi que leur rugosité

A partir des analyses précédentes, il apparaît qu'à des échelles nanométriques nos surfaces ne sont pas totalement lisses, ce qui peut justifier l'observation de signaux Raman des molécules sondes, alors même que les surfaces n'ont pas été modifiées.

Dans cette section, nous allons décrire l'approche que nous avons utilisée pour caractériser et quantifier la rugosité de la couche métallique déposée puis modifiée par attaque électrochimique. A partir d'un profil de surface mesuré le long d'une ligne L , ou sur toute la surface, nous pouvons définir la ligne de surface moyenne comme origine des variations de hauteur Z (figure III-5). Notons que cette variation de hauteur est mesurée perpendiculairement à la surface dans les directions $\pm Z$. Mathématiquement, la ligne moyenne est alors donnée par :

$$\sum_{i=1}^N Z_i = 0$$

On peut alors définir la rugosité δ d'une surface comme l'écart quadratique moyen de celle-ci par rapport à cette ligne moyenne. Cette rugosité (Rms) s'écrit ainsi :

$$\delta = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N Z_i^2}$$

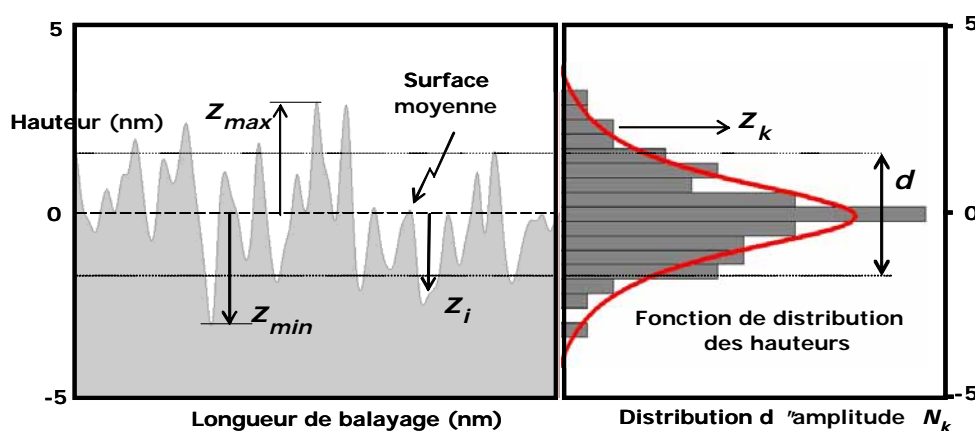


Figure III-5 : Profil d'une surface rugueuse et son histogramme des hauteurs.

La grandeur que nous avons aussi retenue est la rugosité arithmétique R_a qui est la valeur moyenne calculée sur les écarts à la ligne de référence, ceci à l'aide du logiciel Nanoscope du microscope AFM. Elle est donnée par l'équation suivante :

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |Z_i|$$

où Z_i est la hauteur mesurée du point i , par rapport à la ligne moyenne et N le nombre de points de mesure ($n = 512 \times 512$) pour une image complète.

Plusieurs lames métallisées à l'or et à l'argent ont été étudiées par AFM. Les images de surfaces ont alors été enregistrées dans le mode contact intermittent (IC-AFM) (Figure III-4). Sur chacune d'elle nous avons effectué des mesures sur trois zones différentes. Pour chaque zone nous avons mesuré la rugosité ***Ra*** et ***RMS*** et nous avons évalué la taille des grains ; ces valeurs ont été moyennées, et nous les résumons dans le tableau III-1.

Tableau III-1 : Rugosité et taille des grains moyens, mesurés par AFM pour les dépôts d'or et d'argent sur lames de verre (moyenne réalisée sur une dizaine de zones pour chaque métal).

	Rugosité RMS moyenne en nm	Taille des grains moyenne en nm
Dépôt Au	2 ± 1 nm	16 ± 5 nm
Dépôt Ag	5 ± 2 nm	24 ± 5 nm

III-3 Attaque électrochimique de couches minces d'argent

III-3-1 Réactifs et solutions

Toutes les solutions ont été préparées à l'aide d'eau ultra pure. Parallèlement une solution contenant 1000 ppm de Cristal violet a été préparée à partir de laquelle toutes des dilutions sont faites. Ainsi d'autres solutions contenant 100, 10, 5, 1 ppm et 100, 10, 1 ppb de cristal violet (CV) ont été préparées par dilution dans de l'eau de la solution initiale. Une solution de chlorure de potassium 0,1 M KCl a été préparée comme électrolyte pour les études électrochimiques. Notons que le chlorure de potassium KCl (95%) et le Crystal Violet (95%) ont été achetés respectivement auprès de Merck et Aldrich.

III-3-2 Cycle d'oxydoréduction sur couches minces d'argent

La méthode d'érosion électrochimique d'électrodes métalliques offre de nombreux avantages en comparaison avec d'autres voies plus sophistiquées. Ces avantages incluent la possibilité de contrôler simplement le potentiel de l'électrode de travail et donc de la surface à traiter, la possibilité d'obtenir des surfaces propres et reproductibles pour chaque analyse, et la possibilité de fabriquer des surfaces importantes de travail pour les études de spectroscopie Raman. Néanmoins la sensibilité par détection Raman des électrodes d'argent rugueuses n'est pas assez élevée car les protocoles sont nombreux et souvent mal décrits dans la littérature.

Afin de proposer un protocole simple et reproductible, nous avons travaillé sur l'influence du potentiel d'oxydation et de réduction imposé à l'électrode d'argent.

Pour cette étude, toutes les expériences ont été réalisées par voltamétrie cyclique à l'aide du potentiostat EG&G modèle 273 et dans une configuration dite potentiostatique (à trois électrodes), figure III-6. Le film d'argent d'environ 100 nm d'épaisseur déposé sur verre, ainsi qu'une électrode de platine et une électrode de référence au calomel saturé (SCE) ont été utilisés comme électrode de travail, de contre-électrode, et de référence respectivement. La solution aqueuse de KCl 0,1 M a été utilisée comme électrolyte. La vitesse de balayage a été fixée à 25 mV/s, sans palier à l'oxydation ni à la réduction. Toutes les expériences ont alors été réalisées à la température ambiante du laboratoire (20-25°C).

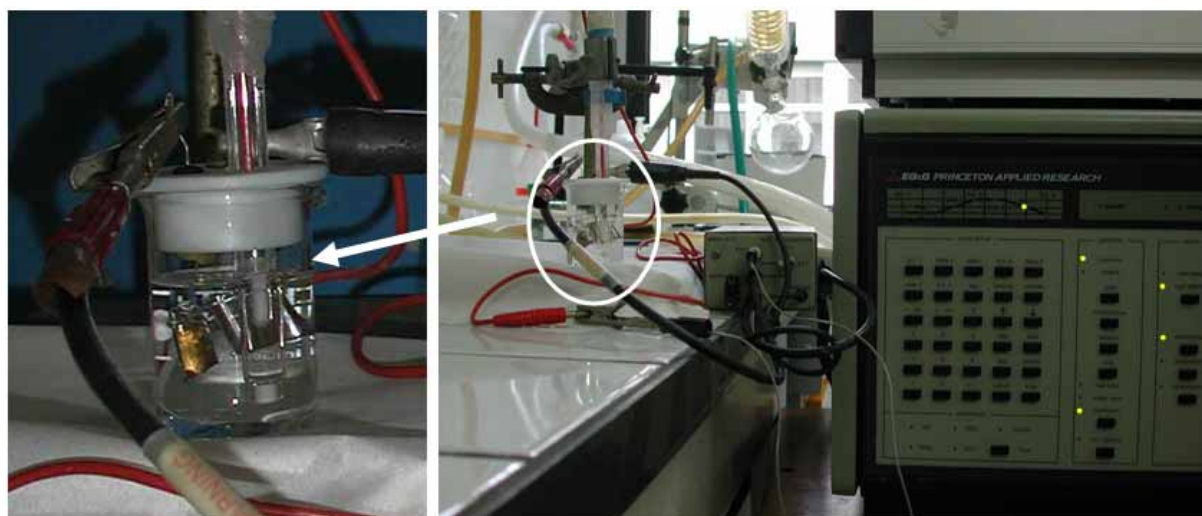


Figure III-6 : photos du montage expérimental utilisé pour le traitement électrochimique des lames métalliques. Potentiostat et cellule (à droite), image de la cellule et du film d'or (à gauche).

Notons qu'une vitesse de balayage de 5 mV/s est souvent proposée dans la littérature [28][29]. Parmi les différentes autres vitesses de balayage, on retrouve aussi régulièrement 1, 5, 25 et 50 mV/s, néanmoins la vitesse de 25 mV/s semble être le meilleur compromis et conduit au plus fort effet SERS reporté. Pour ces raisons, nous avons fixé cette vitesse à 25 mV/s dans tout ce travail.

De même, pour la préparation des substrats SERS, une étude bibliographique met en évidence que dans les traitements d'oxydation-réduction (ORC), le chlorure de potassium en milieu aqueux (électrolyte) facilite la dissolution-redéposition du métal. Ce processus de dissolution-dépôt est par ailleurs bien connu et important lors de la réalisation des surfaces rugueuses SERS comme nous allons le voir.

La figure III-7 présente un cyclovoltamogramme typique obtenu lors des premiers cycles de voltamétrie cyclique traduisant la dissolution anodique et le dépôt cathodique d'argent sur le film mince métallique [28][29].

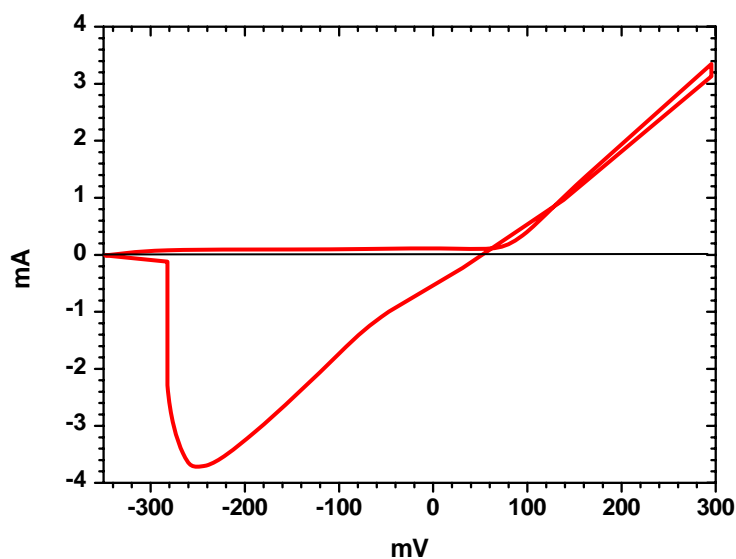


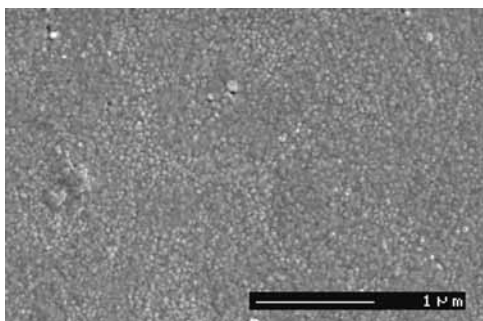
Figure III-7 : cyclovoltamogramme mesuré sur l'électrode d'argent entre -0.35 à 0.3 V versus ECS, (vitesse de balayage 25 mV/s, électrolyte KCl 0,1 M).

III-3-3 Etude morphologique des nanostructures créées sur film d'argent

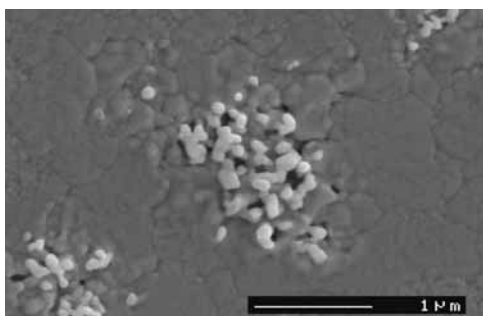
A partir des conditions de synthèse électrochimique des nanostructures, générées en surface des lames minces d'argent, des études systématiques basées sur l'observation d'images de microscopie électronique à balayage ont été menées. Quelques résultats représentatifs sont présentés figure III-8 et 9.

La figure III-8 présente des images de la surface d'argent suite à un cycle d'oxydo-réduction pour différents potentiels de réduction et d'oxydation. Dans cette première série de mesure, nous avons fixé le potentiel de réduction à -350mV, alors que le potentiel d'oxydation a été modifié entre 150 et 400 mV. Il apparaît clairement que l'augmentation du potentiel d'oxydation de 150 à 400 mV se traduit par une augmentation significative du nombre et de la taille des nanoparticules déposées sur la surface. Un compromis semble donc nécessaire à trouver entre nombre de particules qui tendra à augmenter le nombre de points chauds, et la taille de ces particules qui tendra à en diminuer l'effet [30,31]. Ce compromis sera mis en évidence lors des études de diffusion Raman sur ces différents substrats.

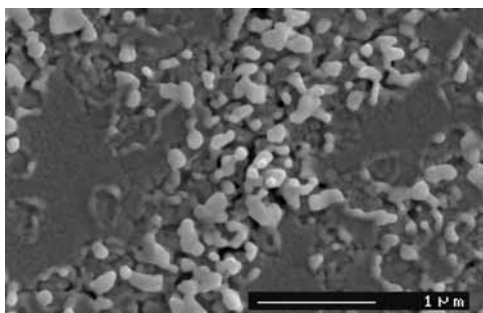
La figure III-9 présente quant à elle des images de la surface d'argent suite à un cycle d'oxydo-réduction pour différents potentiels de réduction, compris entre -150 et -350 mV.



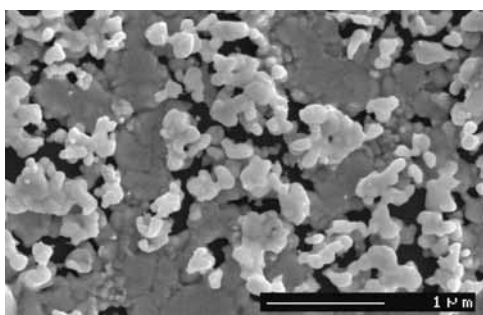
Couche mince avant traitement électrochimique



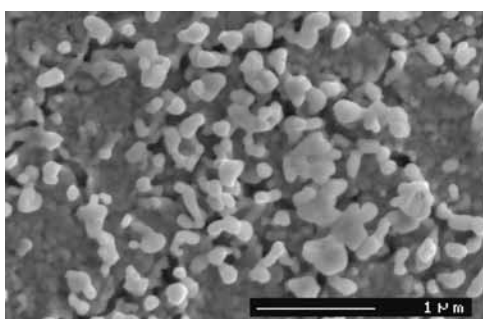
-350 mV → 150 mV



-350 mV → 250 mV



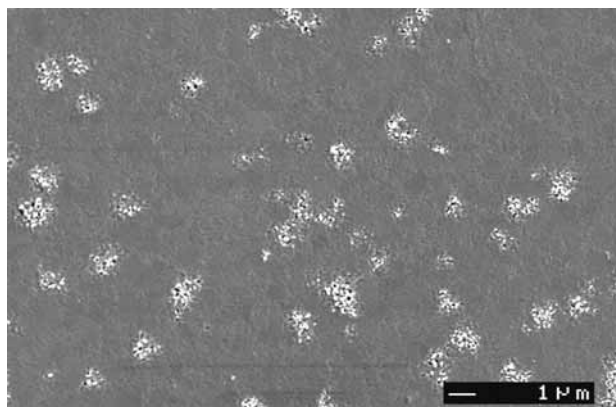
-350 mV → 300 mV



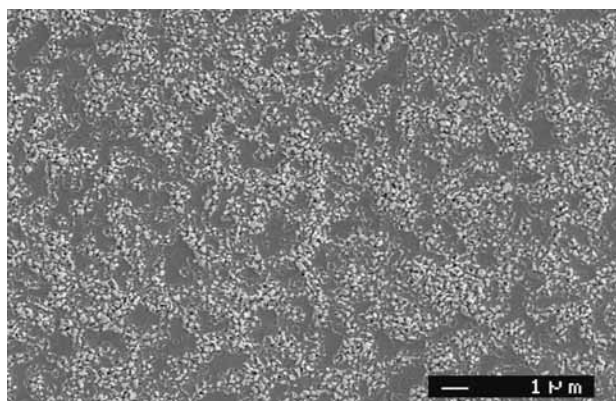
-350 mV → 400 mV

Figure III-8 : Images (MEB) de substrats rugueux d'argent avant et après traitements ORC en fonction de différents potentiels cathodiques et anodiques (a) sans traitement électrochimique (b) -350 → 150 ; (c) -350 → 250 ; (d) -350 → 300 ; (e) -350 → 400.

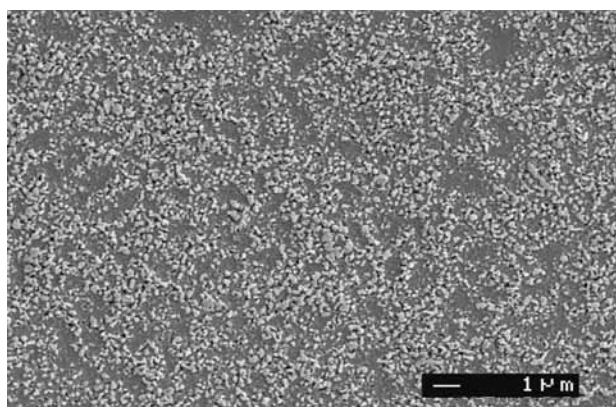
Dans cette seconde série de mesures, Il apparaît clairement que la diminution du potentiel joue surtout sur la densité des îlots rugueux. Néanmoins, pour des potentiels inférieurs à -350 mV, nous remarquons des dégagements gazeux à l'électrode de travail, liés à des mécanismes de réduction en présence d'oxygène. Cet effet s'avèrera néfaste pour la diffusion Raman SERS.



-150 mV → 300 mV



-250 mV → 300 mV



-350 mV → 300 mV

Figure III-9 : Images (MEB) de substrats rugueux d'argent après traitements ORC en fonction de différents potentiels cathodiques et anodiques (a) -150 → 300 ; (b) -250 → 300 ; (c) -350 → 300.

L'ensemble de ces images permet de prévoir la densité et la taille des nano-crevasses et des nanoparticules créées lors de la dissolution et du dépôt d'argent intervenant durant le cycle complet d'oxydo-réduction. Sachant que le champ électromagnétique est maximum au centre des nanocavités et entre les nanoparticules métalliques, il est

prévisible que les surfaces présentant un nombre important de ces topologies donnent le plus grand signal Raman SERS [32][33]. L'intérêt d'étudier la morphologie des surfaces d'argent modifiées sera déterminant lors de l'étude des évolutions du signal Raman en fonction des différents substrats.

III-3-4 Diffusion Raman en fonction du cycle d'oxydo-réduction

Etude Raman en fonction du potentiel d'oxydation maximum

Pour l'étude Raman, les films d'argent traités par oxydo-réduction sont plongés dans une solution aqueuse de cristal violet 10^{-6} M. La figure III-10 présente les spectres de diffusion Raman obtenus à 1064 nm. Les spectres mesurés sont conformes aux spectres de la molécule de cristal violet publiés dans la littérature. Conformément aux attentes, on note une très forte augmentation du signal dès que l'on augmente le potentiel d'oxydation du cycle d'oxydo-réduction. Par comparaison avec les images de microscopie électronique, cette augmentation du signal Raman suit l'augmentation du nombre de nanoparticules sur la surface de la lame d'argent. Cependant, on notera aussi qu'au delà de 300 mV, le signal chute significativement. Par comparaison avec les images de microscopie électronique, on remarque que la taille moyenne des nanoparticules devient très grande, ce qui entraine une diminution de l'effet SERS.

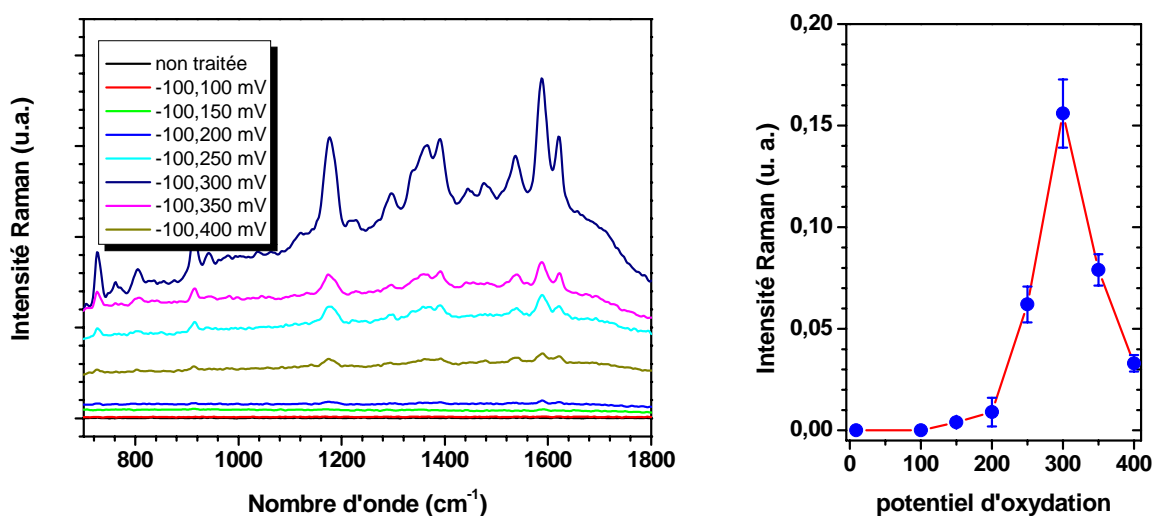


Figure III-10 : Spectres de diffusion Raman ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) avant et après traitements ORC, en fonction de différents potentiels cathodiques et anodiques

Les figures III-11 et 12 présentent les mêmes séries de mesures mais pour 2 autres longueurs d'onde d'excitation. Les résultats confortent les mesures précédentes, où un maximum d'exaltation est trouvé pour un potentiel d'oxydation seuil autour de + 300mV/ECS.

Sur la figure III.12 on peut observer un signal résiduel de fluorescence, entrainant un rapport de signal à bruit faible.

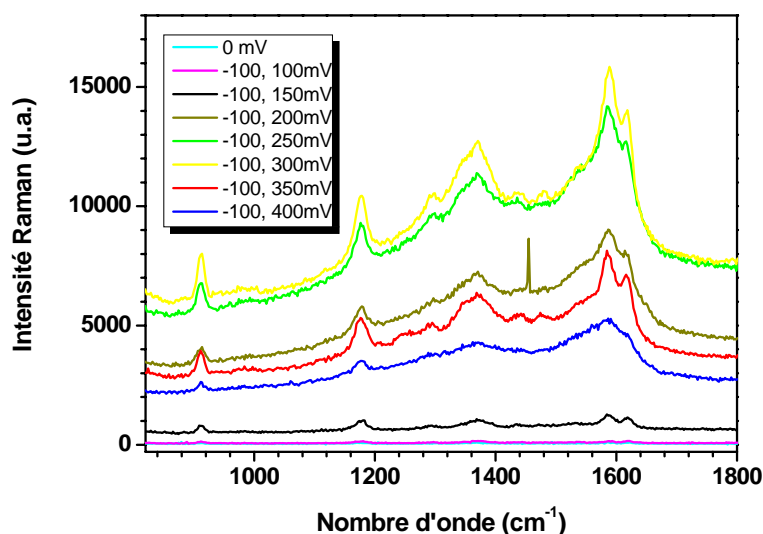


Figure III-11 : Spectres de diffusion Raman ($\lambda = 514,5 \text{ nm}$) avant et après traitements ORC, en fonction de différents potentiels cathodiques et anodiques

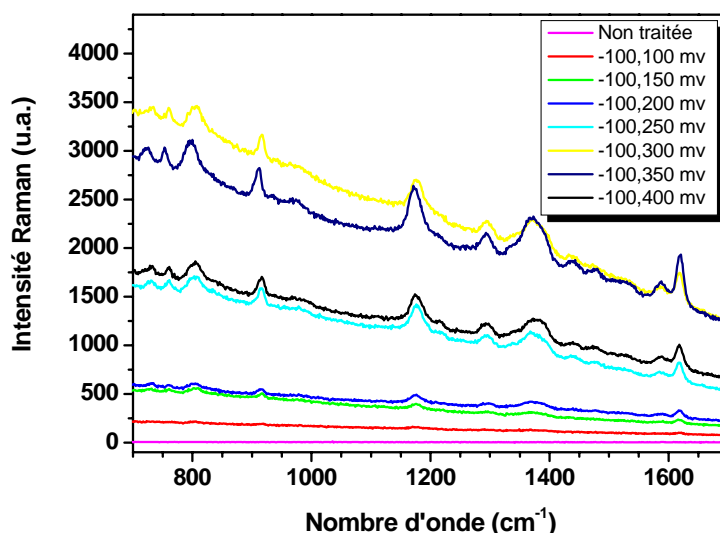


Figure III-12 : Spectres de diffusion Raman ($\lambda = 676,4 \text{ nm}$) avant et après traitements ORC, en fonction de différents potentiels cathodiques et anodiques

Etude Raman en fonction du potentiel de réduction maximum

Pour les potentiels anodiques supérieurs à 200 mV, il est difficile de dissoudre l'électrode d'argent (voir image de microscopie électronique, figure III-9), il n'est donc pas surprenant d'observer peu d'évolution quant au signal Raman SERS. C'est précisément ce que nous notons sur les séries de spectres Raman proposées figures III-13, 14 et 15. Pour des raisons différentes mais des effets similaires, et à l'instar du potentiel

d'oxydation, en réduction il apparaît un potentiel optimum autour de -350 mV. Il est facile d'en comprendre la raison en s'appuyant sur les images de microscopie électronique. Entre -150mV et -350 mV on observe en effet une augmentation très significative de nanostructures sur la surface. Mais, au delà de ce potentiel, un dégagement gazeux s'opère à la surface de l'électrode métallique, qui détruit la surface.

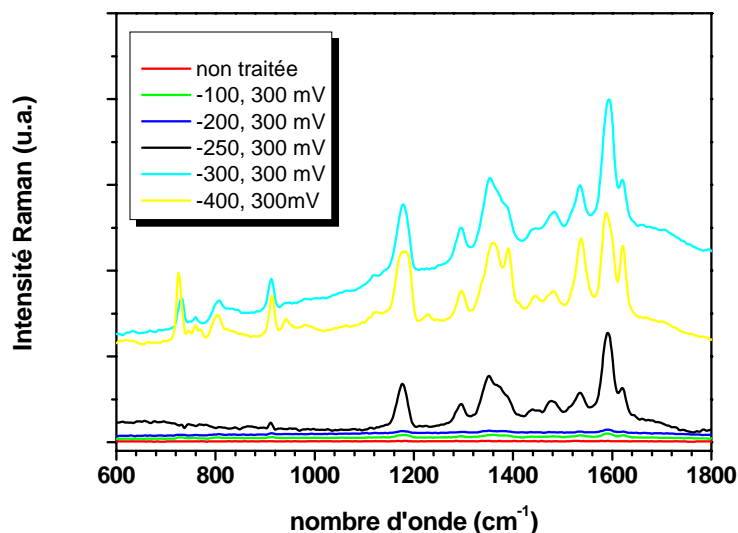


Figure III-13 : Spectres de diffusion Raman ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) avant et après traitements ORC, en fonction de différents potentiels cathodiques et anodiques

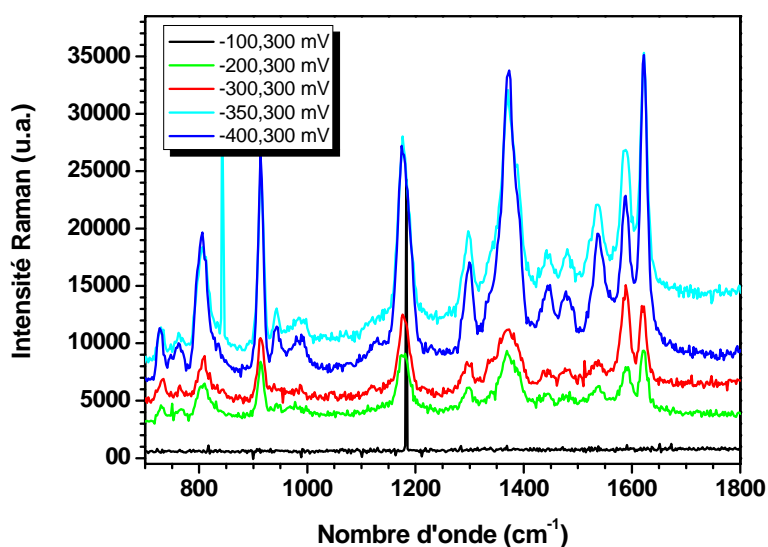


Figure III-14 : Spectres de diffusion Raman ($\lambda = 514,5 \text{ nm}$) avant et après traitements ORC, en fonction de différents potentiels cathodiques et anodiques

Les spectres obtenus à 676,4 nm et montrés figure III.15 sont plus bruyants que ceux mesurés à 514,5 et 1064 nm (figures III.13 et 14). Là encore le fond de fluorescence est important, et le rapport signal à bruit faible. Une des raisons de ces observations est associée aux mesures d'absorption optique qui montrent la résonance des plasmons localisés de l'argent autour de 450 nm (420 pour des colloïdes d'argent déposés sur lame

de verre). Ainsi, à 676,4 nm nous sommes probablement trop loin des conditions de couplage plasmons – excitation Raman, et la surface ne donne pas lieu à un signal efficace SERS. Logiquement, cette résonance se produit lorsque la ligne laser Raman s'ajuste avec la bande de résonance des plasmons de surface [34].

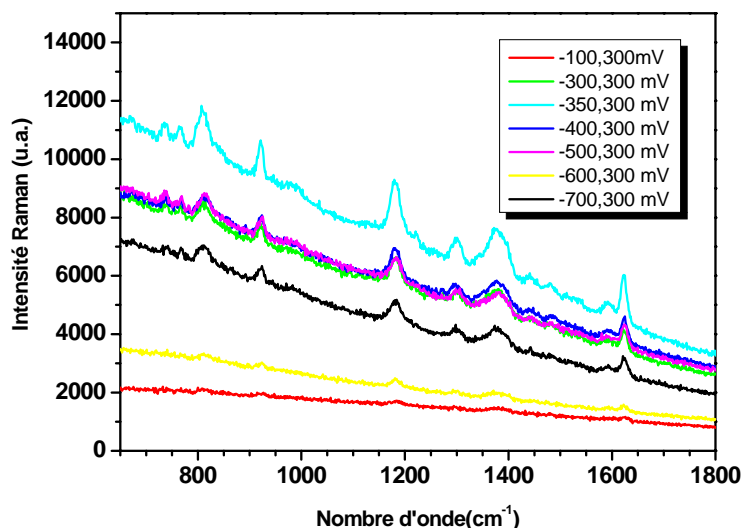


Figure III-15 : Spectres de diffusion Raman ($\lambda = 676,4$ nm) avant et après traitements ORC, en fonction de différents potentiels cathodiques et anodiques

Finalement, Comme nous pouvions le prévoir à partir des images de microscopie électronique à balayage, et comme confirmé par des études de diffusion Raman exaltée de surface, il est possible de déterminer les conditions optimales du cycle d'oxydoréduction pour une exaltation Raman maximale. Dans la littérature différents potentiels cathodiques et anodiques sont employés et proposés. Néanmoins, nos résultats montrent clairement que des compromis ou points de fonctionnement doivent être recherchés, afin d'améliorer les effets SERS, et que dans nos conditions d'électrolyte en particulier, les meilleures conditions de potentiels cathodique et anodique maxima sont respectivement de -350 et 300 mV.

III-4 Etude électrochimique sur couches minces d'or

III-4-1 Cycle d'oxydoréduction

Dans cette étude, toutes les expériences électrochimiques ont été exécutées par la voltamétrie cyclique (potentiostat EG&G model 273) en utilisant un système à trois électrodes. Les films d'or, d'environ 100nm d'épaisseur, une plaque de platine et une électrode au calomel saturée (SCE) ont été utilisés comme électrode de travail, contre-électrode et électrode de référence respectivement. Une solution de KCl 0.1M a été employée comme électrolyte. Suivant des résultats de la littérature, les films d'or ont été rendus rugueux par cycle d'oxydoréduction à température ambiante (22°C) selon un

nombre variable de cycles, réalisé entre - de 300 à +1200mV et une vitesse de balayage de 300 mV/s.

La figure III.16 présente le comportement électrochimique de dissolution-dépôt de l'or sur le film.

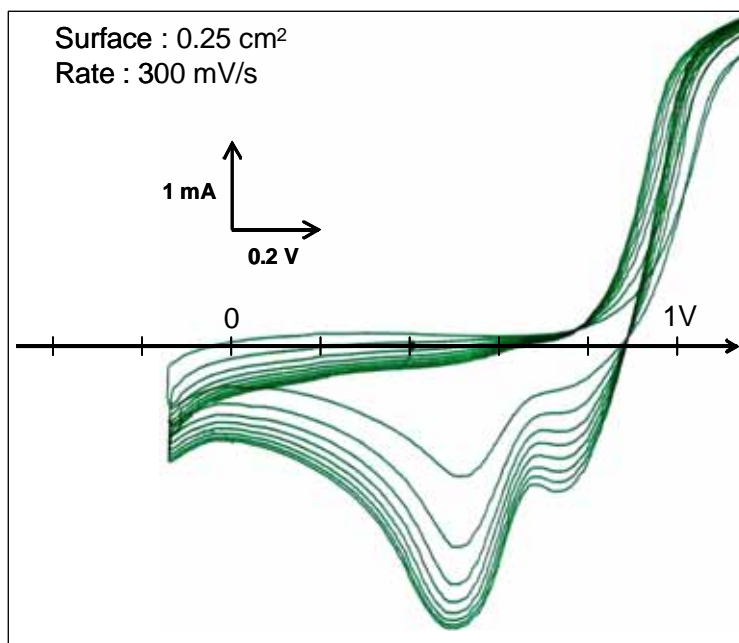
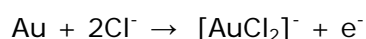


Figure III-16 : 8 premiers cycles d'oxydo-réduction enregistrés sur une lame d'or de 100 nm d'épaisseur (électrolyte aqueux KCl 0,1M).

La vague d'oxydation anodique à +1,1 V correspond au courant lié à la dissolution de l'or selon les équations électrochimiques suivantes (figure III-17).



Et



Figure III-17 : mécanisme de dissolution et dépôt d'or lors du cycle d'oxydoréduction.

Les 2 vagues en réduction autour de 0,44 V et 0,78 V vs Hg/HgCl correspondent aux deux réactions concurrentielles principales, conduisant au dépôt d'or sur le substrat sous forme de petits cristaux, et de nanoparticules responsables de l'augmentation de la rugosité et par voie de conséquence de l'effet SERS. L'apparence et la couleur de la surface traitée électrochimiquement est compatible avec un dépôt en surface de chlorure d'or [1] [21].

Signalons que le mécanisme décrit ci dessus montre :

- 1- Dans les solutions aqueuses et non aqueuses, l'oxydation de l'or métal se fait par la formation d'une couche superficielle de chlorure d'or.
- 2- L'or métal peut donc être électrochimiquement oxydé en or(I) et or(III) dans les solutions aqueuses et non aqueuses.
- 3- La formation d'une couche superficielle de chlorure d'or $[\text{AuCl}_4]^-$ empêche la formation des oxydes d'or aux potentiels > 700 mV.

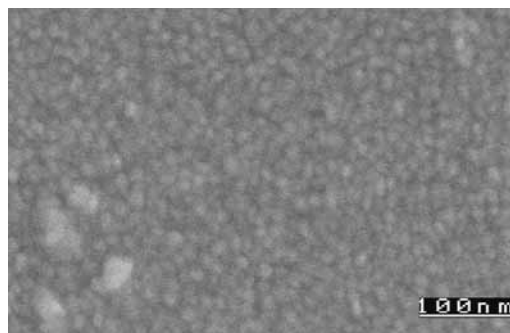
III-4-2 Caractérisation de la surface

Pour confirmer et caractériser la formation du film rugueux et de la formation de nanostructure d'or, nous avons utilisé différentes techniques spectroscopiques telles que l'analyse EDX (*energy dispersive X-ray spectrometry*), la spectroscopie d'absorption UV-vis, ainsi que la microscopie à force atomique et la microscopie électronique à balayage. L'effet de la rugosité de surface sur la diffusion Raman a été étudié. Les spectres SERS d'une solution de 10^{-9} M de cristal violet dilué dans de l'eau distillée ont été mesurés. A notre connaissance, une telle limite de détection (LOD) a rarement été atteinte et reportée dans la littérature, du moins sur des surfaces rugueuses.

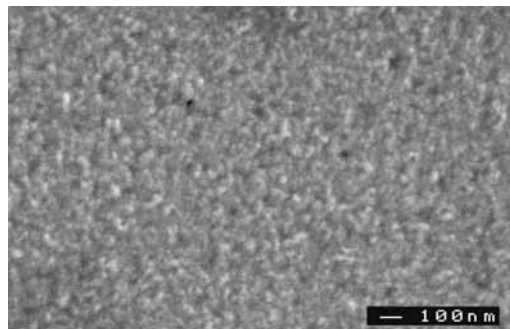
II-4-3 Etude morphologique par microscopie électronique à balayage

Les images de microscopie électronique sont présentées figure III-18. Sur l'échantillon d'or non traité, on observe une surface granulaire que nous confirmerons par microscopie AFM. Pour 10 et 25 cycles nous pouvons observer une augmentation significative de la rugosité. En particulier, nous pouvons voir la formation de crevasses créées par l'attaque électrochimique.

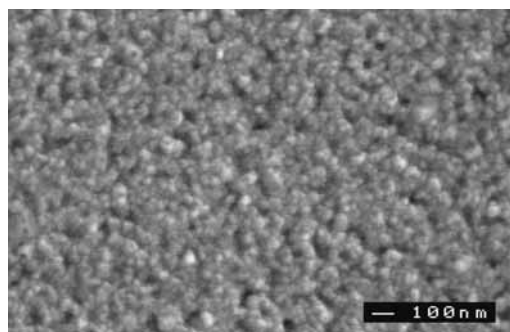
Nous pouvons aussi observer la formation de nanostructures d'or (particules séparées) avec l'augmentation du nombre d'ORCs. Quand le nombre d'ORCs augmente au delà de 50 cycles, on constate clairement la formation de structures de quelques nanomètres qui se sont développées pour former une sorte de dentelle d'or en surface du substrat de verre. Cette structure est le résultat de la compétition entre dissolution de l'or, et dépôt de nanostructures lors d'un cycle complet d'oxydo-réduction [35].



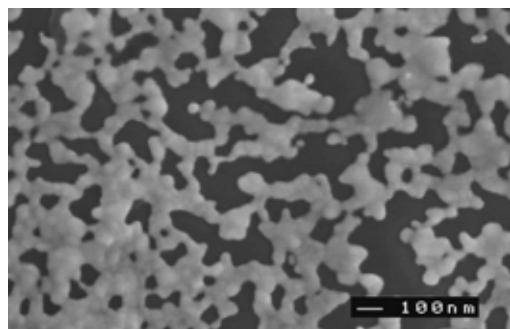
a) 0 cycle



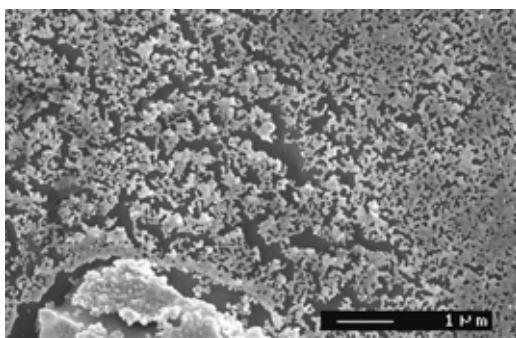
b) 10 cycles



c) 25 cycles



d) 150 cycles



e) 150 cycles

Figure III-18 : Images (MEB) de substrats rugueux d'or après traitements ORC en fonction du nombre de cycles d'oxydo-réduction (a) sans traitement ; (b) 10 cycles ; (c) 25 cycles ; (d) et (e) 150 cycles.

III-4-4 Etude par spectroscopie EDX

Après les traitements électrochimiques, les couches d'or rugueuses sont systématiquement rincées avec de l'eau dé-ionisée puis séchées. Les spectres EDX de la couche d'or, obtenus sur le microscope électronique à balayage (JEOL modèle JSM-5800 LV), avant et après le traitement sont présentés figure III-19. Comme attendu nous constatons que pour le film mince non attaqué, seuls l'Or et un peu de silicium du substrat sont présents. Pour 25 cycles, le spectre est peu modifié et en particulier nous n'observons pas le chlore mais une baisse d'intensité du signal, traduisant une surface moins homogène, moins plane. Pour 100 cycles, le silicium et l'oxygène de la silice sont alors clairement présents. La formation du chlorure d'argent AuCl_4^- n'est pas mise en évidence avec cette spectroscopie. Leur présence en surface et uniquement en surface est probablement masquée par le signal de l'or massif et du substrat. Il est aussi probable que les ions AuCl_4^- sont immédiatement réduits en or [36]. Pour confirmer ces points, la spectroscopie photoélectronique, XPS aurait été plus adaptée.

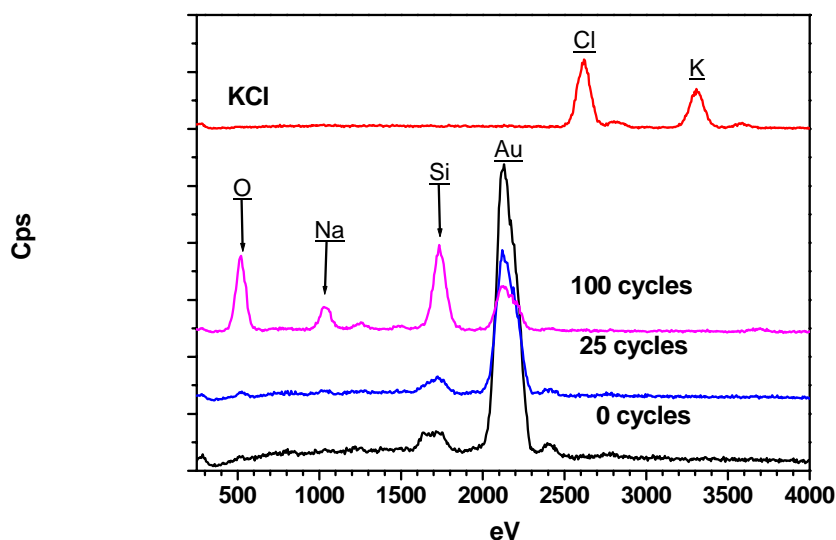


Figure III-19 : spectres EDS de différents substrats d'or (a) avant et (b) et (c) après les traitements ORC. En haut le spectre obtenu sur un cristal de KCl présent sur la surface.

III-4-5 AFM, profilométrie

La figure III-20 met en évidence l'effet du nombre d'ORC sur la rugosité en comparant les images obtenues par microscopie électronique et par microscopie AFM.

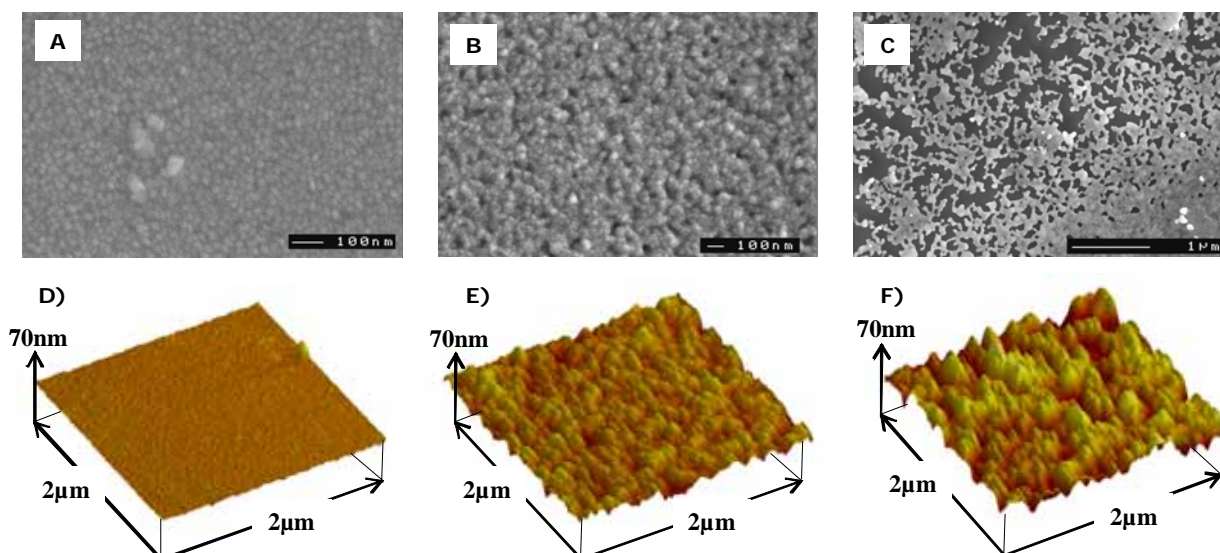


Figure III-20 : Images de substrats rugueux d'or selon le nombre de cycles d'oxydo-réduction (a, d) 0 cycle, (b, e) 50 cycles (c, f) 150 cycles, obtenues sur un film initial de 70 nm d'épaisseur.

La microscopie AFM a été employée pour étudier quantitativement la morphologie des surfaces du film d'or et la formation des nanostructures en 3D. Les images d), e) et f) de la figure III-20 ont été obtenues avec 0 (film « lisse »), 50 et 150 cycles d'oxydo-réduction. Après calcul, l'échantillon correspondant à l'image d) présente une rugosité RMS de 1,5 nm. Par contre les films observés après 50 cycles présentent des trous et crevasses avec des profondeurs comprises entre 30-60 nm (épaisseur des films généralement de l'ordre de 100 nm). De ce fait, la rugosité RMS pour 50 ORC atteint en moyenne la valeur de 8 nm. Pour 150 cycles, l'image présente clairement des clusters d'or et il devient plus délicat de calculer une rugosité moyenne Ra et RMS. Néanmoins, la rugosité RMS pour 150 ORCs est estimée à 16 nm. Ces clusters présentent des tailles variant entre 10 et 90 nm pour des épaisseurs équivalentes à l'épaisseur du film initiale.

Sur la figure III-21 nous avons reporté la rugosité arithmétique moyenne (Ra) et la rugosité quadratique moyenne (Rms) mesurées sur des surfaces d'or ayant subi différents cycles ORC. Cette rugosité moyenne est déterminée après calcul du plan moyen de la surface, opération qui est réalisée à partir du logiciel de pilotage et de traitement du microscope AFM.

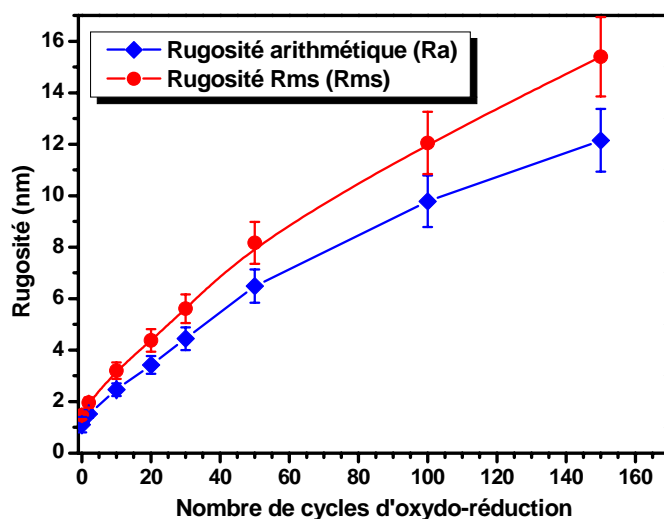


Figure III-21 : rugosités moyennes arithmétique et quadratique (R_a et R_{MS}) mesurées sur des couches minces d'or ayant subi de 0 à 150 cycles d'oxydo-réduction.

Afin d'illustrer le résultat précédent, nous présentons figure III-22 des sections réalisées sur les images AFM présentées figure III-20. Les trois courbes ont été décalées selon l'axe z afin qu'elles ne se recouvrent pas, et que la lecture du graphe soit plus aisée. De même, nous présentons figure III-23 une mesure réalisée à l'aide d'un profilomètre mécanique (pointe de $2,5\mu\text{m}$, Dektak8 Veeco), sur une ligne de $80\mu\text{m}$ de longueur. Pour l'échantillon ayant subi 150 cycles, nous retrouvons bien le profil des structures dentelées, observé par microscopie électronique.

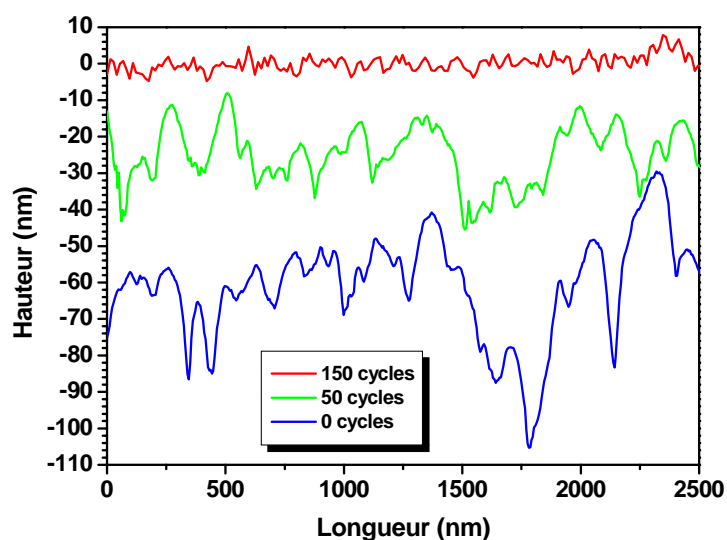


Figure III-22 : Section mesurée par AFM sur une surface d'or avant et après oxydo-réduction.

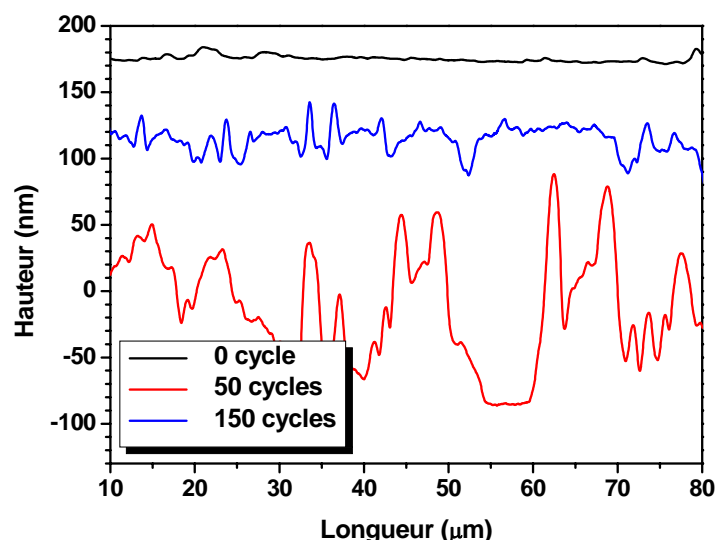


Figure III-23 : Section mesurée par profilométrie mécanique sur une surface d'or avant et après oxydo-réduction.

III-4-6 Absorption optique – courbes d'extinction

Pour étudier la construction des nanostructures d'or, la spectroscopie UV-visible du film a été réalisée. La figure III-24 montre les spectres d'absorption UV-visible des films d'or (<40 nanomètres) avant et après traitement ORC. Sur la couche d'or de faible épaisseur (afin de pouvoir enregistrer un spectre en transmission), nous retrouvons le comportement classique décrit dans la littérature, avec une très large bande d'absorption dans le visible et l'infrarouge, bande associée aux plasmons (modèle de Drude). On retrouve aussi une zone de transmission autour de 500 nm responsable de la couleur verte des couches d'or en transmission (sur des films minces) et jaune en jaune-rose en réflexion. Enfin, les bandes d'absorption dites hybrides sont observées dans le proche UV (autour de 400 nm). Après 150 ORC, le spectre est fortement modifié, avec une bande d'extinction large autour de 600 nm, liée à la diffusion de la lumière par les grosses nanostructures et/ou l'agrégation de plusieurs nanoparticules. On retrouve aussi le pic d'extinction autour de 450 nm, qui résulte de la diffusion des nanoparticules isolées, à l'instar de ce que nous avons observé au chapitre 2 [38]. De la comparaison des spectres Fig. III-24, nous confirmons que le traitement électrochimique entraîne une augmentation significative de plasmons de surface localisés.

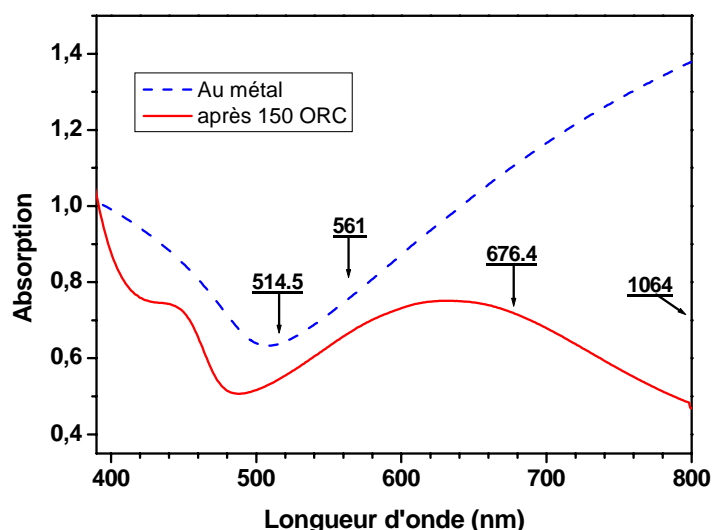


Figure III-24 : Spectres obtenus en transmission à travers un film d'or d'épaisseur faible (<40 nm), et à travers un film ayant subi 150 cycles d'oxydo-réduction. Les raies Laser disponibles pour la spectroscopie Raman sont indiquées sur le graphe.

La figure III-25 présente les spectres de réflexion diffuse dans la gamme UV-visible obtenus sur des films d'or (110 nanomètres) avant et après traitement ORC. Sur la couche d'or nous retrouvons là encore le comportement classique décrit dans la littérature, avec une bande de diffusion entre 300 et 530 nm, donnant la couleur caractéristique de nos lames d'or. En augmentant le nombre de cycles d'oxydoréduction, les spectres présentent un « affinement » de la bande de diffusion autour de 473 nm, longueur d'onde caractéristique de la résonance de plasmons de surface de nanoparticules d'or (modèle de Mie).

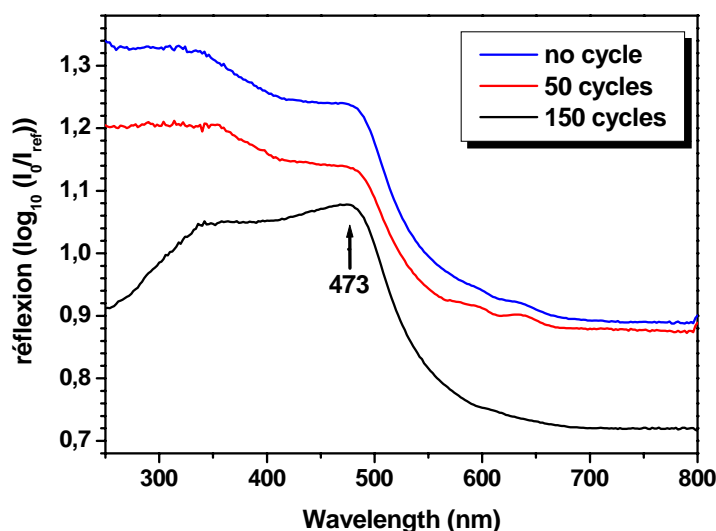


Figure III-25 : Spectres de réflexion diffuse sur des films d'or natif ou après traitements ORC.

III-4-7 Exaltation SERS -Effet de la rugosité

Pour étudier l'effet des cycles d'oxydo-réduction sur les lames d'or, nous avons considéré sur la base des résultats morphologiques étudiés précédemment, des films rugueux soumis à 0, 10, 30, 50, 100, 150 cycles ORC. Ensuite ces films ont été immergés pendant 3h dans une solution aqueuse (10 ml) de cristal violet à 4 ppm. Finalement, les films ont été rincés à l'eau ultra pure et séchés à l'air à température ambiante pour les mesures en diffusion Raman.

Les graphes de la figure III-26 présentent les spectres enregistrés à 1064, 676,4 et 561,0 nm respectivement. On y retrouve les bandes principales Raman caractéristiques du cristal violet à 1620, 1584, 1184 et 915 cm^{-1} . Comme on peut le constater, l'intensité augmente régulièrement avec le nombre de cycles ORC. Selon l'étude précédente, il est clair que l'augmentation du nombre d'ORC qui impacte les différentes morphologies, contribue à l'exaltation Raman.

Nous avons comparé l'activité Raman à différentes longueurs d'onde, 514,5 nm, 561,0 nm ; 647,1 nm ; 676,4 et 1064 nm. La figure III-27 met en évidence que l'excitation à 676.4 nm est plus adaptée que les excitations à 1064 et 514.1nm. Cette longueur d'onde coïncide le mieux avec la bande de résonance des plasmons de surface (figure III- 24) [30].

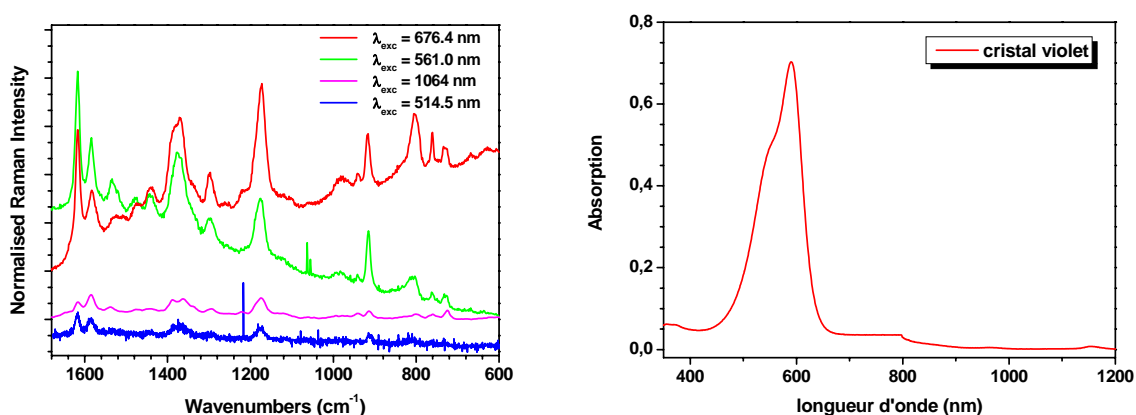


Figure III-27 : (gauche) Spectres de diffusion Raman du CV sur un substrat ayant été soumis à 100 ORC. Les spectres ont été normalisés par rapport à l'intensité de la bande à 1332 cm^{-1} d'un diamant synthétique utilisé pour la calibration des spectromètres. (droite) spectre d'absorption du cristal violet dilué dans de l'eau.

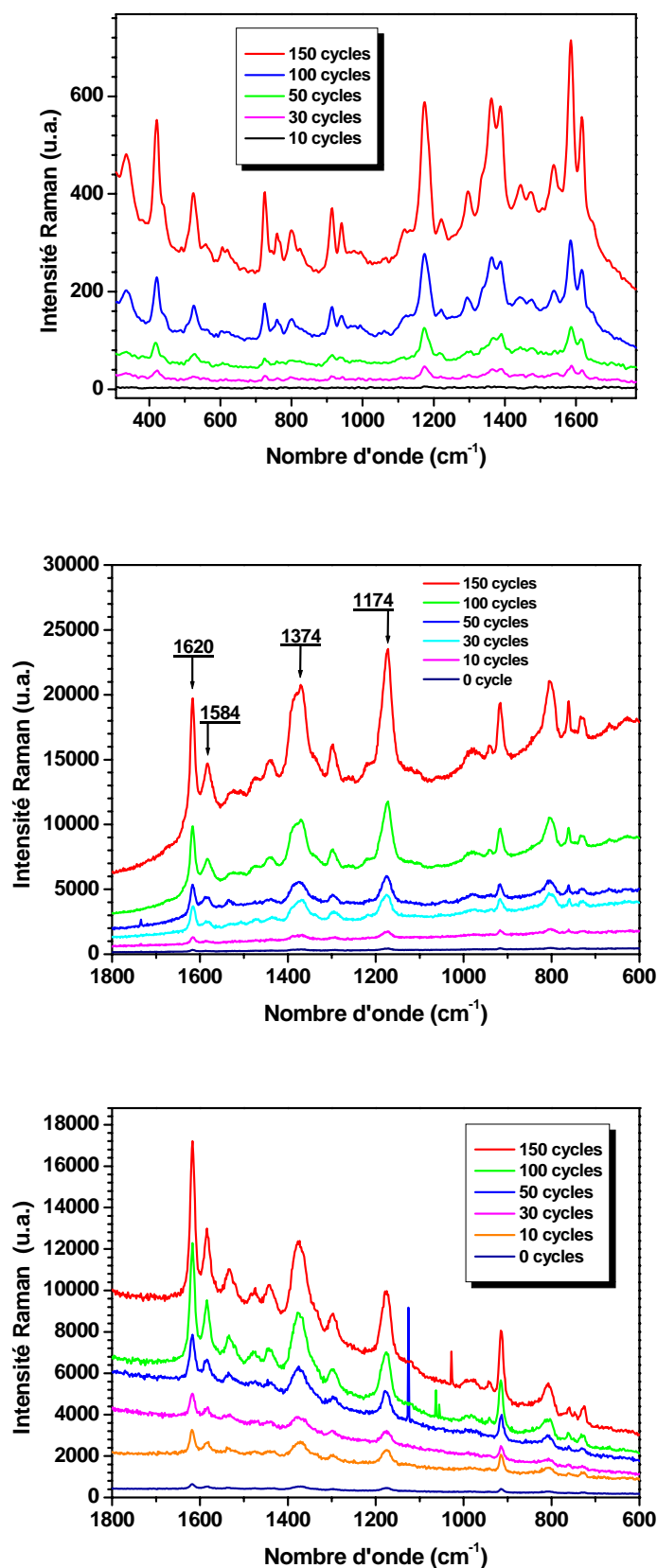


Figure III-26 : Spectres de diffusion Raman du CV avant et après traitements et en fonction du nombre de cycles d'oxydoréduction ; (en haut) 1064 nm ; (au milieu) 676,4 nm ; (en bas) 514 nm.

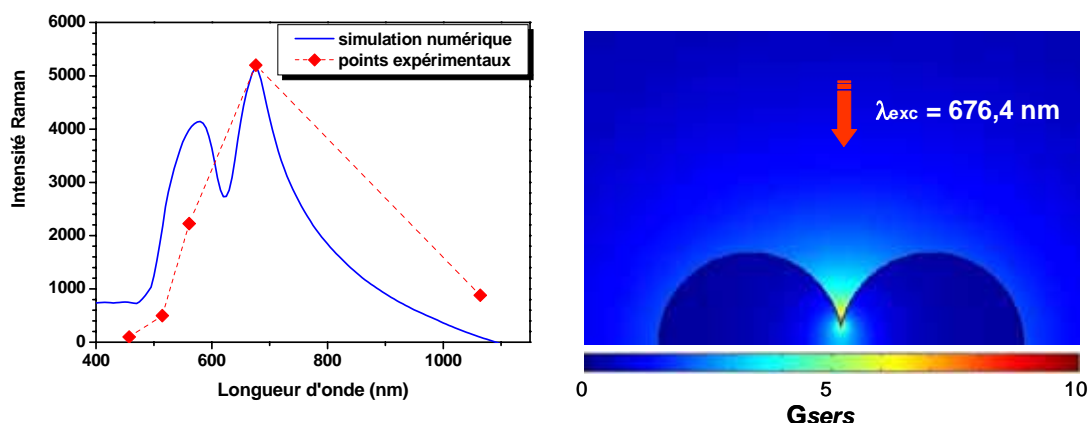


Figure III-28 : (droite) Intensité Raman normalisée reportée en fonction de la longueur d'onde d'excitation. La courbe de simulation correspond au calcul du facteur d'exaltation en fonction de la longueur d'onde au niveau de la cavité créée entre deux sphères adjacentes (droite), modélisation réalisée par la méthode des éléments finis (thèse de Victor Le Nader).

III-4-8 Détection limite

Pour déterminer la limite de détection (LOD) des substrats ayant subi 150 cycles d'oxydo-réduction, les films ont été immergés pendant 24 heures dans 10 ml de la solution de CV de concentrations 10 et 1 ppm, 100, 10, 1 et 0,5 ppb. Ensuite, les films d'or ont été rincés à l'eau ultra pure et enfin séchés à température ambiante. La figure III-29 met en évidence la possibilité d'identifier notre molécule cible pour des concentrations inférieures à 10^{-9} M. A notre connaissance, c'est une des meilleures valeurs de limite de détection (LOD) rapportée dans la littérature pour des surfaces traitées par cycle d'oxydo-réduction [31][39][42]. Aussi la figure III-29 trace une courbe de « calibration » pour la détection du CV. La linéarité de la courbe est acceptable dans la gamme de 0.5-100 ppb.

La figure III-30 présente les spectres Raman SERS obtenus pour des concentrations très faibles. On remarque une évolution significative des bandes, évolution confirmée à de nombreuses reprises, dès que la concentration descend sous quelques ppb de CV. L'interprétation n'est pas simple, mais il semble que la faible concentration conduise à mettre en évidence des bandes de molécules de CV liées intimement aux particules d'or et qui subissent un transfert de charges du métal et qui plus est, sont directement plongées dans un fort gradient de champ. Ce transfert et/ou ce gradient de champ se traduit par une modification importante de la distribution électronique de la molécule, probablement de sa géométrie ce qui conduit à des spectres modifiés. Des modélisations numériques seront un plus pour confirmer ces hypothèses.

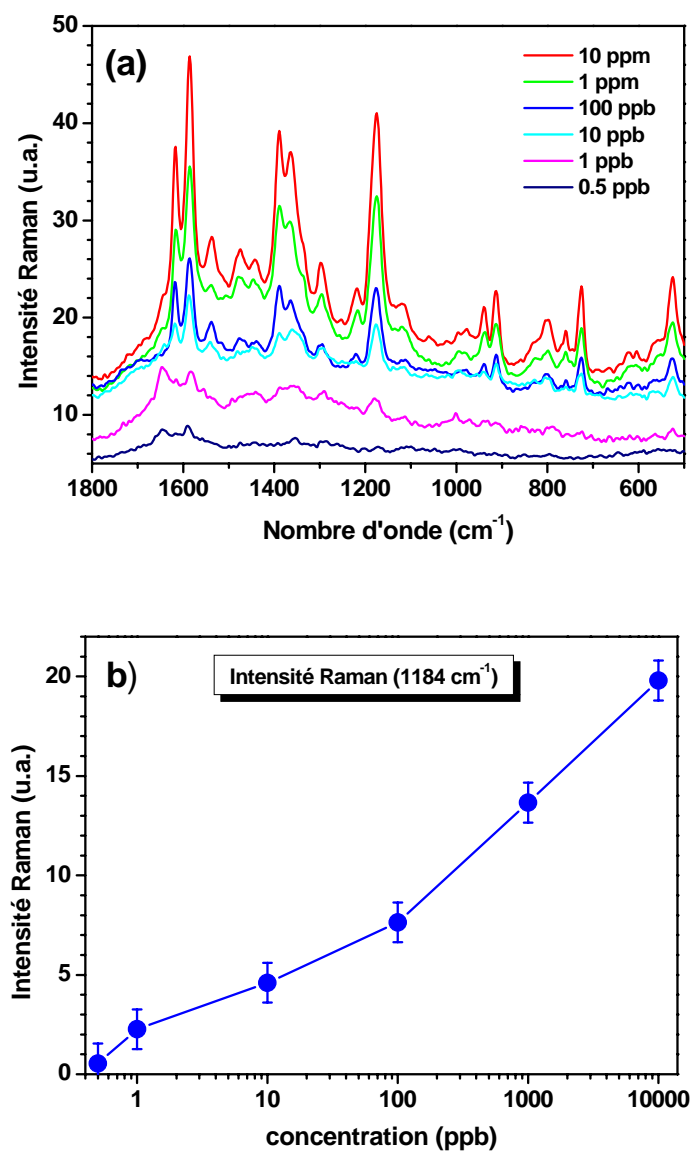


Figure III-29 : (a) spectre Raman à 1064 nm en fonction de la concentration de la solution en CV. (b) Intensité Raman du pic à 1181 cm^{-1} en fonction de la concentration de la solution test.

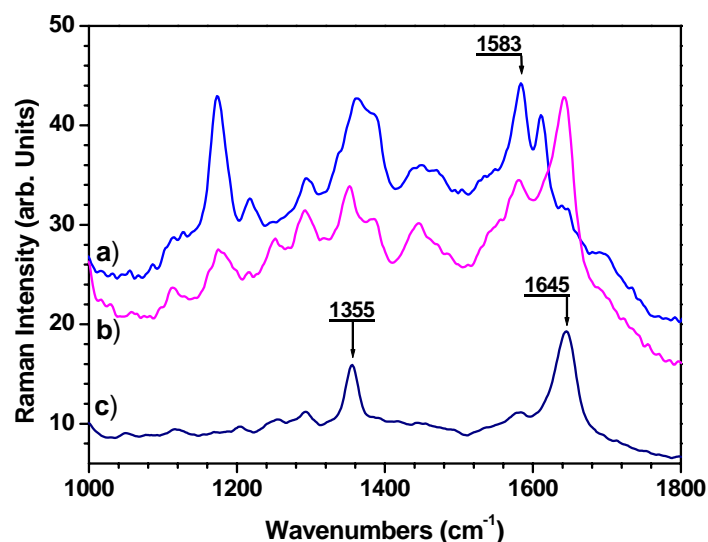


Figure III-30 : spectres Raman (1064 nm) en fonction de la concentration de la solution en CV. (a) 50 ppb ; (b) : 5 ppb ; (c) 0,5 ppb

II-5 SERS sur lame d'or massive : Etude du Polypyrrole

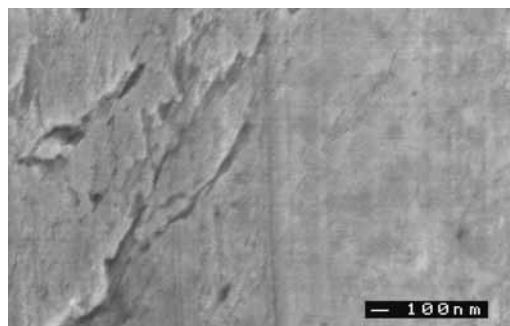
Le polypyrrole (Ppy) est par nature un polymère conducteur qui dans son état oxydé peut supporter une charge positive délocalisée sur le squelette carboné de trois ou quatre cycles pyrroles. Ces charges positives sont contrebalancées par des anions (par exemple Cl^- , SO_2^-), appelés "dopants", qui sont incorporés au cours de la synthèse. Le polypyrrole est plutôt rigide et les chaînes de polymères peuvent être considérées comme légèrement réticulées [37]. Comme la polyaniline, le polypyrrole présente un comportement électrochimique dans des milieux acide et basique. Il a en effet des propriétés d'échanges ioniques [42]. Sa conductivité électrique de type métallique peut atteindre 300 S cm^{-1} [43]. Ces propriétés électriques, sa facilité de synthèse en milieu aqueux et sa stabilité à long terme en font un candidat idéal pour la fabrication de biocapteurs [44], systèmes pour la libération contrôlée de médicaments [45], et des adsorbants pour les protéines [46] ou de l'ADN [47].

Le Pyrrole (Py) utilisé dans ce travail a été triplement distillé jusqu'à ce qu'un liquide incolore soit obtenu. Il a ensuite été stocké sous azote avant utilisation. Le perchlorate de lithium et le chlorure de potassium (LiClO_4 et KCl) ont été utilisés comme reçus, sans autre purification. Ces réactifs ont été achetés chez Aldrich. Toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau dé-ionisée.

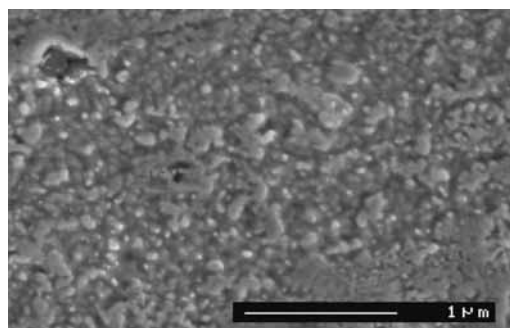
III-5-1 électrochimie sur couches massives d'or

La préparation de surfaces rugueuses a été réalisée selon le protocole décrit dans ce chapitre, mais appliquée directement sur une feuille d'or de $500 \mu\text{m}$ d'épaisseur et non sur un film mince. La morphologie des surfaces a été étudiée par microscopie

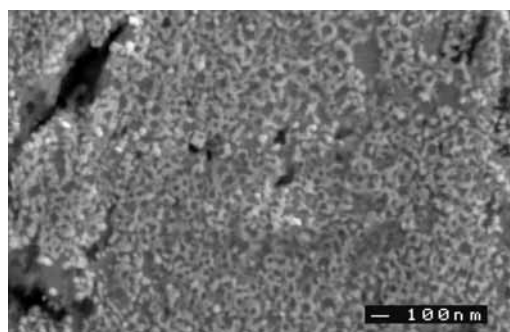
électronique et la figure III-31 présente quelques résultats représentatifs. On y remarque des modifications importantes, générant des cavités et agrégats propices à l'exaltation SERS. A partir de ces substrats, du polypyrrole est directement synthétisé par voie électrochimique.



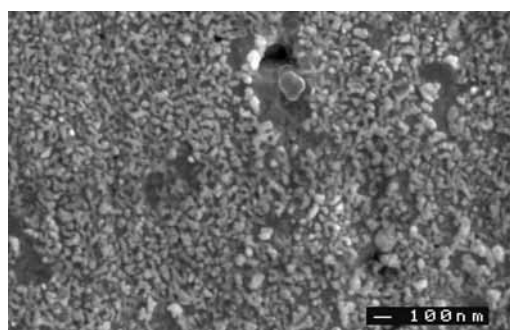
a) non traitée



b) 50 cycles



c) 50 cycles



d) 100 cycles

Figure III-31 : Images (MEB) de feuilles d'or massives avant et après traitements ORC avec différents cycle d'ORC (a) sans cycle ; (b, c) 50 cycles ; (d) 100 cycles.

III-5-2 Synthèses du polypyrrole par voie électrochimique sur feuille d'or

Suivant le protocole classique de synthèse du polypyrrole, deux solutions sont préalablement préparées :

- 1- La 1^{ère} solution est un mélange 0.1 M de perchlorate Lithium (LiClO_4) dans de l'eau distillée à température ambiante. (100 ml d'eau + 1.06 g de LiClO_4 Aldrich ref : 431567).
- 2- La 2^{ème} solution est quant à elle un mélange 0.1 M de pyrrole dans la 1^{ère} solution à température ambiante.

La polymérisation électrochimique de PPy sur le substrat rugueux d'Or a alors été effectuée en régime potentiostatique (potentiel anodique constant), potentiel fixé à 0.85 V versus Hg/HgCl dans la solution désaérée contenant le pyrrole 0.1M et le perchlorate de lithium LiClO_4 0.1M. La durée de polymérisation a été fixée à 4 sec.

Le mécanisme de polymérisation sur la couche d'or et de chlorure d'or est résumé figure III-32, suivant la référence 36 [34].

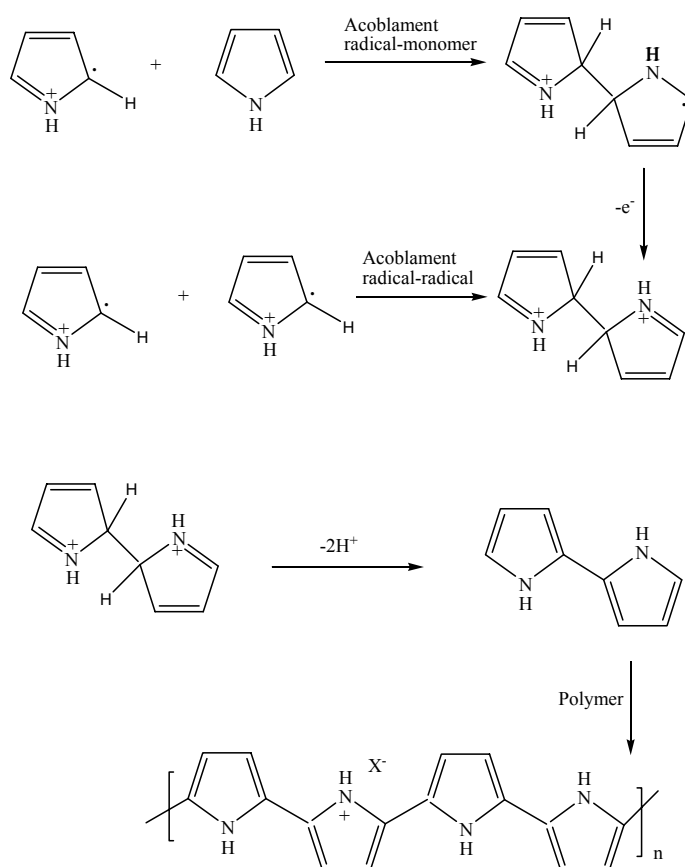
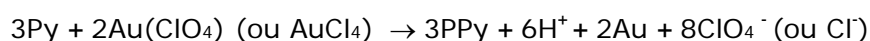


Figure III-32 : Mécanisme de polymérisation du polypyrrole. X^- est un ion apporté par le sel de fond (ClO_4^-), encore appelé "dopant", dont la concentration par unité de répétition est le niveau de dopage.

Un cycle de dopage-dédopage est présenté figure III-33. Ce cycle est réalisé dans la solution 1 (exempt de monomère), afin de vérifier l'activité électrochimique du film de polypyrrole. On retrouve le profil classique avec une vague d'oxydation et de réduction très large en milieu aqueux, traduisant la charge et décharge du film polymère.

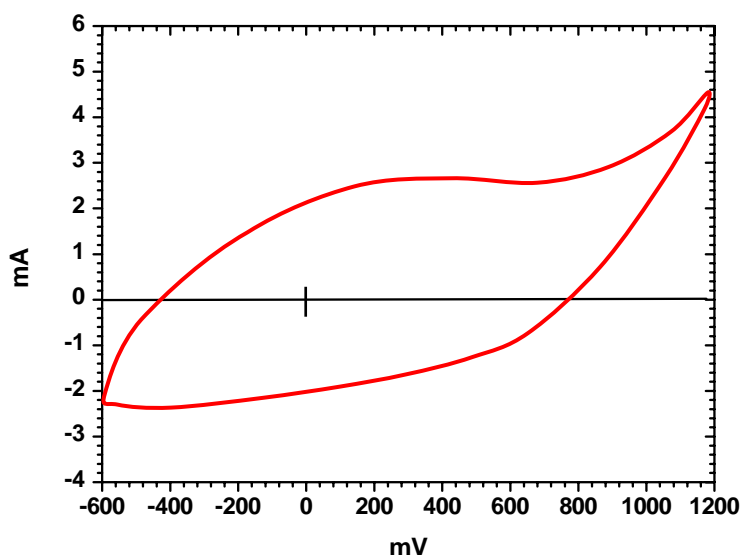
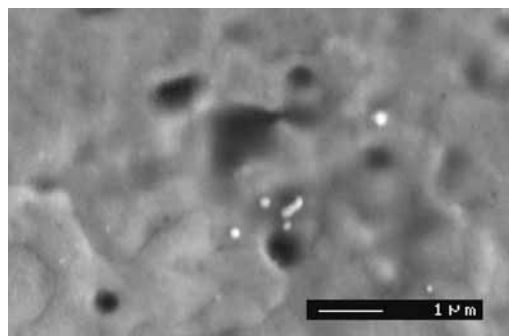


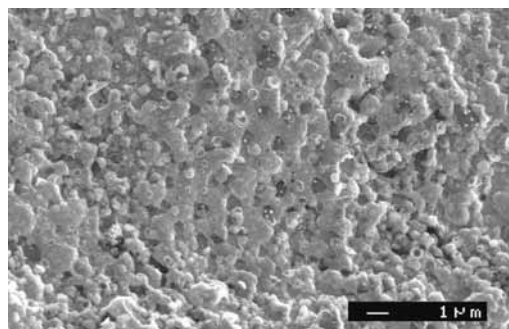
Figure III-33 : cycle électrochimique obtenu sur un film de polypyrrole en milieu aqueux- LiClO_4 0,1M.

III-5-3 Morphologie du film de polypyrrole

La figure III-34 présente différentes images observées par microscopie électronique à balayage, de films polymérisés électrochimiquement de polypyrrole sur des substrats rugueux d'or ayant préalablement subi différents cycles ORCs. Sur la feuille d'or non traitée, le film de polypyrrole déposé est relativement lisse et compact. Par contre on constate Figure III-34b que la morphologie du film déposé de PPy sur l'or rugueux d'or (50 ORC) est très fortement modifiée. L'électrode d'or rugueuse génère une surface de polymère irrégulière et poreuse, qui, comme nous allons le voir, produit néanmoins une exaltation Raman importante.



a) polypyrrole sur lame d'or brute



b) polypyrrole sur lame d'or rugueuse (50 cycles ORC)

Figure III-34 : Images (MEB) de polypyrrole synthétisé sur des feuilles d'or avant et après cycles d'oxydo-réduction (a) sans traitement électrochimique (b) 50 ORC.

III-5-4 Etude SERS de polypyrrole

La spectroscopie Raman est une méthode très performante pour l'étude des modifications de structures électroniques dans les matériaux polymères et tout particulièrement pour suivre le dopage/dédopage des polymères conducteurs intrinsèques [48][51]. Le Raman du Polypyrrole a déjà été largement étudié par la technique SERS. En effet, par la diffusion Raman exaltée, il est possible d'identifier et de caractériser un film de polymère conducteur très fin soit dans son état dopé (oxydé) soit dans son état neutre (réduit).

Les spectres de Raman ont été obtenus sur le spectromètre FT-Raman et sur le spectromètre T64000 conventionnel. Pour analyser les échantillons, la puissance en sortie laser a été fixée à 50 mW (pour 676.4 nm) et 48 W (pour 514 nm). Le grandissement (objectif) du microscope confocal a été fixé à $\times 50$. Le spectrophotomètre FT-Raman dont la longueur d'onde est de 1064 nm et sa résolution de 4 cm^{-1} a été réglé pour une puissance du laser de 100 mW.

Raman à 1064 nm de polypyrrole sur or rugueux

La figure III-35 montre les spectres Raman pour une longueur d'onde d'excitation fixée à 1064 nm de film de polypyrrole déposé sur une électrode d'or ayant été soumise à différents cycles ORC. Le faible signal de fluorescence et un rapport élevé signal à bruit sont trouvés pour ces spectres.

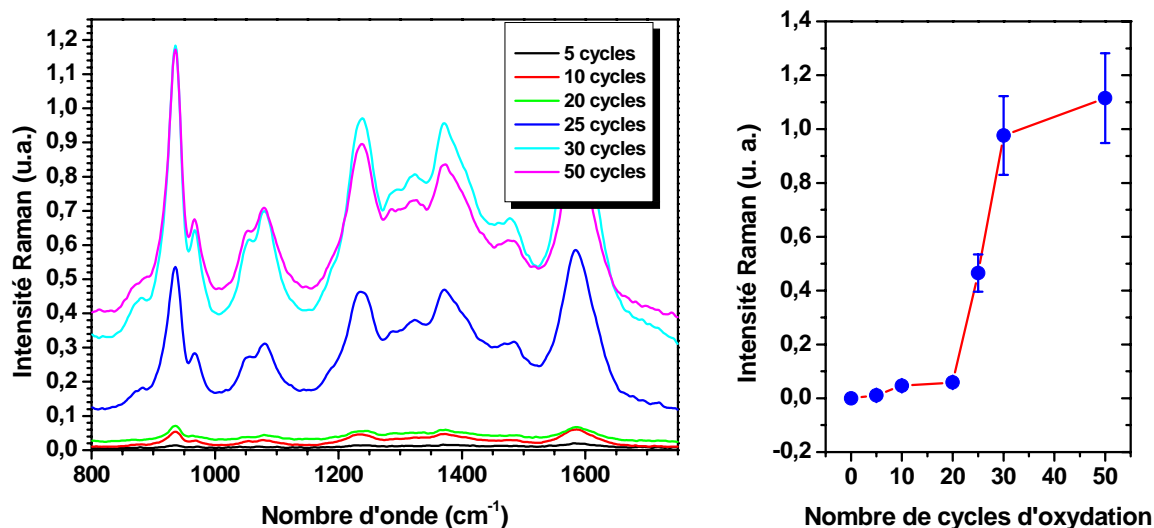


Figure III-35 : (gauche) Spectres Raman du film de PPy déposé sur une électrode d'or rugueuse (5 à 50 cycles d'oxydo-réduction) ; (droite) Intensités de diffusion Raman obtenues à 1064 nm pour la bande à 1580 cm⁻¹.

Tableau III-2 : Tentative d'attribution des bandes Raman observées sur les spectres SERS

Polypyrrole		
A _{1g}		Attribution
observées	attendues	
1584	1580	élong. C-C intercycle
1526	1521	élong. C=C + élong. C-N
1350	1345	élong. C-C
1041	1043	déformation CCH
993	991	déformation du cycle
B _{3g}		
obs.	cal.	
-	1616	élong. C-C intercycle + élong. C-N
-	1475	élong. C=C
-	1294	déformation CNH
-	1188	déformation CCH
-	970	déformation du cycle

Il est clair à partir de la figure III-35 que l'intensité des spectres dépend fortement de la rugosité du film. Le pic le plus important montré sur la figure III-35 est à 1584 cm^{-1} représente le mode d'élongation de la liaison de valence C=C du cycle aromatique de pyrrole [50][52]. Selon la figure III-35, l'intensité de la bande à 1584 cm^{-1} du PPy sur l'électrode d'or se stabilise après 60 cycles ORC. Le pic à 1050 cm^{-1} est assigné aux déformations angulaires dans le plan des liaisons C-H [49]. L'autre large pic autour de 1370 cm^{-1} est attribué au mode de déformation du cycle de PPy.

Cependant, les bandes à 1080 et 1380 cm^{-1} attribuées respectivement aux vibrations des liaisons de valence C-H et aux déformations de cycles dans le plan, sont aussi relatives au PPy oxydé comme rapporté précédemment [49]. Les bandes autour de 940 et 990 cm^{-1} sont assignées aux dications (bipolarons) et aux radical cations (polarons) respectivement. Dans le spectre de figure III-35, la bande à 940 cm^{-1} est beaucoup plus intense que la bande 990 cm^{-1} ce qui indique que les bipolarons se forment lors de la synthèse électrochimique du film.

Raman à 676,4 et 514,5 nm de PPy sur Or rugueux

La figure III-36 montre les spectres Raman obtenus à 676.4 nm sur un film de polypyrrole déposé sur l'électrode d'or ayant été soumise préalablement à différents cycles d'oxydo-réduction. Ces résultats confirment les observations décrites ci-dessus. Le signal de fluorescence est plus élevé que pour 1064 nm . On notera également que la bande à 1600 cm^{-1} est plus forte que les autres bandes. Ces effets sont liés aux conditions de résonance des segments dopés et neutres, et du couplage avec le SERRS.

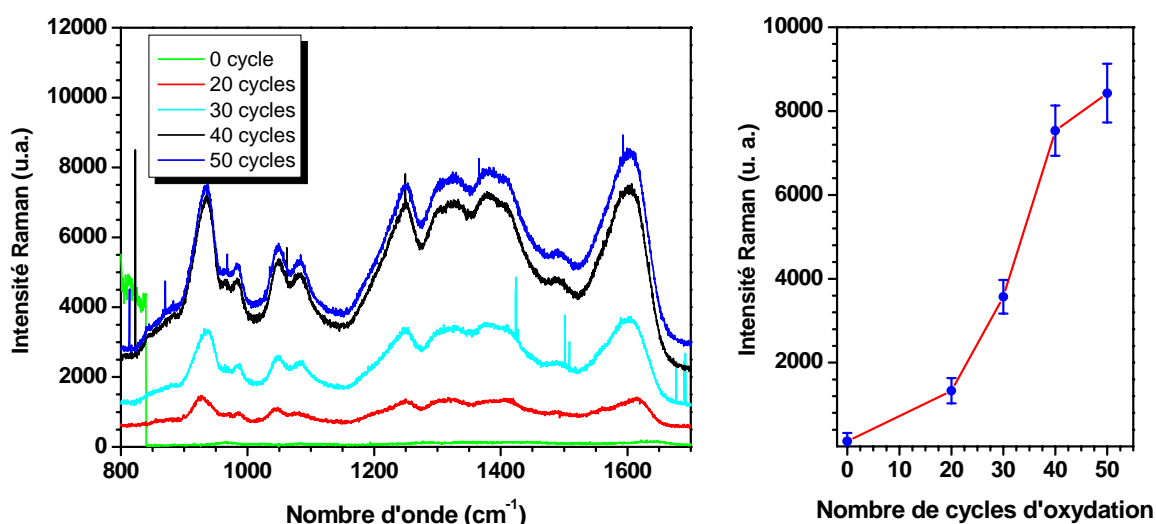


Figure III-36 : (gauche) Spectres Raman à $676,4\text{ nm}$ du film de PPy déposé sur une électrode d'or rugueuse (5 à 50 cycles d'oxydo-réduction) ; (droite) Intensités de diffusion Raman obtenues à 679.4 nm pour la bande à 1580 cm^{-1} .

La figure III-37 montre les spectres Raman enregistrés pour 514.5 nm du film de polypyrrole déposé sur l'électrode d'or. La sensibilité de Raman à 514.5 nm est plus faible que pour 676.4 et 1064 nm .

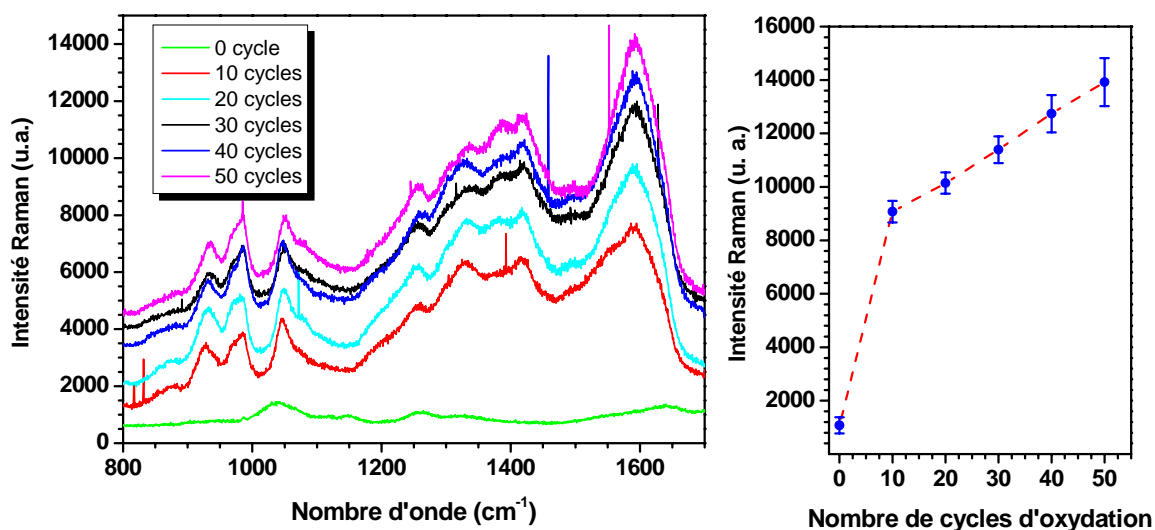


Figure III-37 : (gauche) Spectres Raman à 514,5 nm du film de PPy déposé sur une électrode d'or rugueuse (5 à 50 cycles d'oxydo-réduction) ; (droite) Intensités de diffusion Raman obtenues à 514 nm pour la bande à 1580 cm^{-1} .

Sur la base des observations décrites ci-dessus, on peut conclure que l'effet SERS est bien présent, avec une augmentation très significative du signal Raman dès les premiers cycles d'oxydo-réduction. La longueur d'onde de 514.5 nm est le plus mauvais choix d'excitation parmi les trois lignes lasers étudiées. Le Raman à 1064 nm donne la meilleure réponse en sensibilité lors du changement de rugosité du film de PPy.

III-6 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié l'effet sur la diffusion Raman exaltée de la rugosité de surface générée par des cycles d'oxydo-réduction. Ce travail a été mené sur des couches minces d'argent et d'or, quant à la molécule sonde utilisée pour quantifier l'effet nous avons utilisé le cristal violet comme « benchmark » et le polypyrrole synthétisé directement sur les lames rugueuses. Nous pouvons à travers ce travail tirer plusieurs conclusions :

1. Pour les lames d'argent, nous avons mis en évidence des limitations importantes concernant les potentiels négatifs auxquels la dissolution anodique du métal se produit et le potentiel cathodique auquel la redéposition de cluster intervient. Les valeurs optimales ont été fixées à $-0.35 \rightarrow 0.3\text{V}$. L'or est une électrode plus appropriée de ce point de vue, puisqu'il fournit une fenêtre de potentiels anodique et cathodique significativement plus grande d'environ de 2 V dans des milieux aqueux. Nous avons ainsi noté, que les surfaces SERS-actives réalisées sur film d'or sont d'une stabilité plus grande que sur l'argent.
2. Les spectres de diffusion Raman obtenus à 514.5 nm pour le cristal violet sur l'électrode d'argent présentent un faible fond de fluorescence et un rapport signal à bruit

élevé. Dans les mêmes conditions, les spectres enregistrés à 676.4 nm sont moins exploitables. Ceci est mis en évidence par les mesures d'absorption optique qui montrent que la résonance des plasmons localisés de l'argent se situe autour de 450 nm, et la bande d'absorption du cristal violet est voisine de 500nm. Il est donc tout à fait cohérent que nos surfaces d'argent fournissent les meilleurs résultats en diffusion SERS, voire SERRS avec l'excitation de 514.5 nm. Nous avons déjà signalé que l'intensité de diffusion doit être maximale lorsque la ligne laser excitatrice s'ajuste avec la bande de résonance de plasmons de surface.

3. Une procédure d'oxydo-réduction similaire à l'argent a été employée pour fabriquer des films rugueux d'or. Les films constitués de nanostructures d'or ont été étudiés par spectroscopie UV-vis, et un large pic couvrant la gamme 500-800 nm nous a indiqué l'absorption et la diffusion des nanostructures avec un maximum aux alentours de 640 nm. La présence des nanostructures et des nanotrous sur les substrats rugueux d'or a été confirmée par microscopie AFM et MEB. Nous avons pu ainsi montrer que la rugosité peut être contrôlée en ajustant le nombre de cycles d'oxydo-réduction. Une augmentation du nombre de cycles accroît le nombre et la forme des nanostructures, et ainsi accentue la réponse SERS. Nous avons pu comparer la réponse de diffusion Raman aux différentes longueurs d'onde disponibles, à savoir 1064, 676,4, 647,1 et 514,5 nm pour des surfaces soumises à 100 cycles. Les résultats ont montré que la longueur d'onde de 676.4 nm est la plus adaptée pour une meilleure sensibilité.

4. Le traitement d'oxydo-réduction optimisé sur des films minces a été reproduit sur des lames massives d'or. Afin de vérifier l'efficacité du traitement sur ce nouveau type de substrat, une synthèse électrochimique de polypyrrole réalisée directement sur la feuille rugueuse a été réalisée. Les spectres Raman du polypyrrole ont présenté une exaltation Raman importante en fonction de la rugosité, de manière analogue au résultat sur couches minces. Ce résultat confirme que le traitement optimisé peut être généralisé aux substrats d'or dont l'épaisseur de la couche métallique est supérieure à 100 nm.

Bibliographie

- [1] P.A. Mosier-Boss, S.H. Lieberman, *Langmuir* 19 (2003) 6826.
- [2] J. Jiang, K. Bosnick, M. Maillard, Brus, J. *Phys. Chem. B* 107 (2003) 9964.
- [3] J.G. Grasselli, B.J. Bulkin, *Analytical Raman Spectroscopy*, John Wiley & Sons, New York, 1991, pp. 295-298.
- [4] Y.C. Liu, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 2948.
- [5] D. Roy, T.E. Furtak, *Chem. Phys. Lett.* 124 (1986) 299.
- [6] D.H. Jeong, Y.X. Zhang, M. Moskovits, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 12724.
- [7] M. Baibarac, I. Baltog, S. Lefrant, J.Y. Mevellec, O. Chauvet, *Chem. Mater.* 15 (2003) 4149.
- [8] Y.C. Liu, *Langmuir* 18 (2002) 174.
- [9] J. Lee, A.O. Govorov, J. Dulka, N.A. Kotov, *Nano Lett.* 4 (2004) 2323.
- [10] M. Rosenberg, D.P. Sheehan, J.R. Petrie, *J. Phys. Chem. A*, 108 (2004) 5573.
- [11] K. Bandyopadhyay, K. Vijayamohanan, M. Venkataramanan, T. Pradeep, *Langmuir*, 15 (1999) 5314.
- [12] R.M. Jarvis, R. Goodacre, *Discrimination of Bacteria Using Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*, *Anal. Chem.* 76 (2004) 40.
- [13] Lefrant, I. Baltog, *J. Raman Spectrosc.* 30 (1999) 1105.
- [14] Y. Saito, J.J. Wang, D.N. Batchelder, D.A. Smith, *Langmuir* 19(2003) 6857.
- [15] Y.C. Liu, Y.C. Liu, Y.T. Lin, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 11370.
- [16] C.D. Geddes, A. Parfenov, D. Roll, J. Fang, J.R. Lakowicz, *Langmuir* 19 (2003) 6236.
- [17] K. Torigoe, Y. Ohno, T. Ichihashi, S. Takeda, *Physica B* 376–377 (2006) 916–919.
- [18] S. Takeda, K. Koto, S. Iijima, T. Ichihashi, *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997) 2994.
- [19] J.E. Pemberton, A.L. Guy, R.L. Sobocinski, D.D. Tuschel, N.A. Cross, *Appl. Surf. Sci.* 32 (1988) 33.
- [20] Bohren, C. F. ,Wiley: 1983; Chapter 4, Chapter 12
- [21] (a) A.A. Mamedov, J. Ostrander, F. Aliev, N.A. Kotov, , *Langmuir* 16 (2000) 3941; (b) N.A. Kotov, I. Dekany, J.H. Fendler, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 13065; (c) D.L. Feldheim, K.C. Grabar, M.J. Natan, T.E. Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 7640; (d) R. Blonder, L. Sheeney, L. Willner, *Chem. Commun.* 13 (1998) 1393

- [22] Bandyopadhyay, K.; Vijayamohanan, K.; Venkataramanan, M.; Pradeep, T. *Langmuir* 15 (1999) 5314.
- [23] Weissbenbacher, N.; Gobel, R.; Kellner, R. *Vib. Spectrosc.* 12 (1996) 189.
- [24] Lefrant, S.; Baltog, I.; Chapelle, M. L.; Baibarav, M.; Louarn, G.; Journet, C.; Bernier, P. *Synth. Met.* 100 (1999) 13.
- [25] Baibarac, M.; Mihut, L.; Louarn, G.; Mevellec, J. Y.; Wery, J.; Lefrant, S.; Baltog, I. *J. Raman Spectrosc.* 30 (1999) 1105.
- [26] Baibarac, M.; Cochet, M.; Lapkowski, M.; Mihut, L.; Lefrant, S.; Baltog, I. *Synth. Met.* 96 (1998) 63.
- [27] Walsh, R. J.; Chumanov, G. *Appl. Spectrosc.* 55 (2001) 1695.
- [28] A. Kudelski, J. Bukowska, *Surf. Sci.* 368 (1996) 396.
- [29] B.J. Palys, J. Bukowska, K. Jackowska, *J. Electroanal. Chem.* 428 (1997) 19.
- [30] D. Philip, *Spectrochimica. Acta Part A*, 71 (2008) 80–85.
- [31] Ch. Wang, J.S Chen, *b Electrochimica Acta* 53 (2008) 5615–5620.
- [32] N. Liver, A. Nitzan, J. Gersten, *Chem. Phys. Lett.* 111 (1984) 449.
- [33] M. Xu, M.J. Dignam, *J. Chem. Phys.* 98 (1994) 197.
- [34] Yu-Chuan Liu, *Langmuir*, 18 (2002) 9513–9518.
- [35] S. Takeda, K. Koto, S. Iijima, T. Ichihashi, *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997) 2994.
- [36] Y. Konishi, T. Tsukiyama. / *Hydrometallurgy*, 81 (2006) 24–29.
- [37] Naarmann, H., *Synth. Met.* 1 (1991) 41–43.
- [38] T. Tang, I. Hamley *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 336 (2009) 1–7.
- [39] Y.C Liu, Ch. C Wang, J.F Tsai, *Analytica Chimica Acta* 584 (2007) 433–438.
- [40] A. Krolukowska, A. Kudelski, A. Michota, J. Bukowska, *Surface Science* 532–535 (2003) 227–232.
- [41] Y. Flegler, Y. Mastai, M. Rosenbluh, D.H. Dressler, *Surface Science* (2009).
- [42] Ge, H., and Wallace, G. G., *React. Polym.* 18 (1992) 133.
- [43] Kathirgamanathan, P., in "High Value Polymers," (A. H. Fawcett, Ed.), (1991) 174–205. The Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- [44] (i) Sun, Z., and Tachikawa, H., *ACS Symp. Ser.* 487 (1992) 134. (ii) Livache, T., Roget, A., Dejean, E., Barthet, C., Bidan, G., and Te´oule´, R., *Nucleic Acids Res.* 22 (1994) 2915.

- [45] Zinger, B., and Miller, L. L., *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6861.
- [46] (i) Smith, A. B., and Knowles, C. J., *Biotechnol. Appl. Biochem.* 12,661 (1990) . (ii) Miksa, B., and Slomkowski, S., *Colloid Polym. Sci.*, 273 (1995) 47. (iii) Chriswanto, H., Ph.D. Thesis, Wollongong University Wollongong, Australia, 1995.
- [47] Minehan, D. S., Marx, K. A., and Tripathy, S. K., *Macromolecules* 277(1994)77 .
- [48] R. Holze, *Synth.Met.*40 (1991) 379;
- [49] Y.Liu, B. Hwang, *Synth.Met.* 113(2002) 203.
- [50] Y.Liu, B. Hwang, *Thin Solid Film*,374 (2000) 85.
- [51] A.J. G, Zarbin, O. L. Alves,*Synth.Met.*99 (1999) 227.
- [52] Y. Fukukawa, S.Tazawa, Y.Fujii, I. Harada, *Synth.Met.* 24(1998) 329.

RÉALISATION ET ÉVALUATION DE FIBRES OPTIQUES CAPTEURS BASÉES SUR LA RÉSONANCE DE PLASMONS LOCALISÉS (LSPR)

IV-1 Introduction	121
IV -2 Capteurs à résonance des plasmons de surface : principe de fonctionnement et avantages des capteurs SPR à fibre optique.....	122
IV-2-1 Les capteurs SPR.....	122
IV-2-2 Capteurs SPR à fibre optique (CFO)	124
IV-2-3 Capteurs CFO à base de nanoparticules d'or	125
IV-2-4 Sensibilité, Limite de détection et gamme de fonctionnement	126
IV -3 Réalisation des fibres capteurs.....	127
IV-3-1 Préparation des fibres optiques.....	127
IV-3-2 Description du montage optique : procédure de mesure.....	129
IV -4 Caractérisation de la couche de nanoparticules d'or et d'argent.....	131
IV -5 Résultats expérimentaux	133
IV -6 Sensibilité des capteurs LSPR à fibre optique	136
IV-6-1 Sensibilité	136
IV-6-2 Comparaison LSPR versus SPR et prisme	138
IV -7 Conclusion	140
Bibliographie	142

IV-1 Introduction

Le traitement complet par les lois de l'électromagnétisme du mouvement coopératif des électrons libres dans un milieu métallique semi-infini (conditions de continuité à l'interface), permet de montrer l'existence de modes particuliers pouvant se propager le long de l'interface entre un métal et le vide (ou un milieu diélectrique). Ces modes électromagnétiques correspondant à des ondes de surface ont été nommés « plasmons de surface » (figure IV-1).

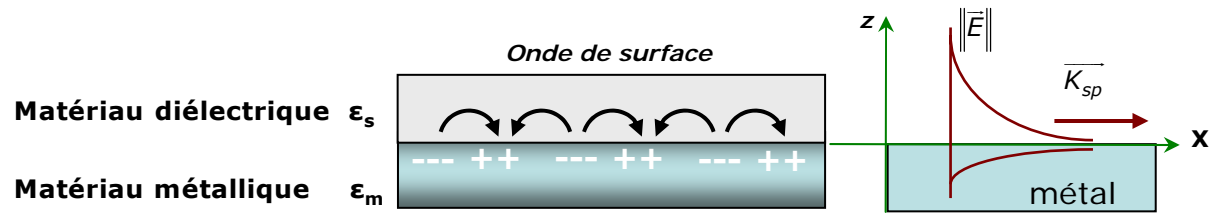


Figure IV-1 : Oscillation de charges (plasmon de surface) à l'interface métal/diélectrique. La décroissance exponentielle des champs électromagnétiques de part et d'autre de l'interface est représentée sur la figure de droite.

Il est connu que ces plasmons de surface peuvent être divisés en deux sous groupes, suivant leur distance de propagation : les plasmons de surface localisés et les plasmons de surface délocalisés ou étendus. Les plasmons de surface délocalisés et leur résonance, sont à la base du fonctionnement des capteurs SPR. Les plasmons de surface localisés sont eux à l'origine de l'exaltation Raman lorsque nous réalisons des mesures de diffusion Raman SERS, ou d'extinction sur des nanoparticules en suspension.

Les plasmons de surface existent donc au sein des nanoparticules métalliques [1,2]. Ces plasmons diffèrent des plasmons de surface délocalisés par différentes propriétés : l'effet de taille ainsi que la nature des particules métalliques ont une influence marquante sur la condition de résonance. Ces plasmons de surface sont radiatifs et peuvent donc se coupler directement avec la lumière. Ils présentent un fort confinement du champ électromagnétique au voisinage des particules métalliques et ils ne se propagent que sur des distances nanométriques. Ce confinement joue un rôle essentiel en spectroscopie Raman exaltée de surface (effet SERS) qui est rappelons-le, basée en partie sur l'exaltation du champ électromagnétique au voisinage des particules.

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus lors de la réalisation et l'évaluation de fibres optiques fonctionnalisées par des nanoparticules métalliques, en vue de les intégrer comme transducteurs utilisant la résonance de plasmons localisés. Le principe est nommé LSPR pour « localised surface plasmons resonance ». Nous commencerons par un rappel rapide sur les différentes configurations de capteurs SPR à fibre optique avant d'analyser et comparer les résultats collectés avec nos fibres métallisées.

IV-2 Capteurs à résonance des plasmons de surface : principe de fonctionnement et avantages des capteurs SPR à fibre optique

IV-2-1 Les capteurs SPR

Les capteurs de molécules sont devenus aujourd'hui indispensables dans de nombreux domaines allant de la recherche scientifique (fondamentale et appliquée) à l'observation des processus de production industrielle ou le contrôle de l'environnement mais aussi et surtout dans le secteur des sciences de la vie (biologie, biochimie, médecine, agro-alimentaire et écologie).

Les capteurs à résonance des plasmons de surface (SPR) sont intensivement utilisés pour leur grande sensibilité, leur réponse rapide en temps réel et leur grande précision. Nous avons vu dans la première partie de ce chapitre qu'une conséquence énergétique de la résonance des plasmons de surface localisés (LSPR) est visible lors des mesures des courbes d'extinction ou indirectement par spectroscopie Raman. Dans le premier cas le faisceau lumineux transmis à travers une cellule présente une chute d'intensité due à l'absorption et à la diffusion de la lumière qui se couple directement avec les plasmons de surface localisés. L'autre manifestation que nous avons largement étudiée en début de thèse, est la diffusion exaltée par couplage d'un faisceau de lumière monochromatique incident ces mêmes plasmons localisés.

Dans le principe du SPR, les plasmons de surface non-localisés sont impliqués. La théorie montre que ces plasmons ne peuvent se coupler avec une lumière visible que dans des conditions très particulières, qui imposent d'utiliser des configurations expérimentales originales. En effet, pour observer des plasmons de surface non-localisés à l'aide d'une excitation optique, il est indispensable de satisfaire la relation de couplage donnée par l'équation suivante [3,4]:

$$\sqrt{\varepsilon_p} \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\tilde{\varepsilon}_m(\omega) \times \varepsilon_s}{\tilde{\varepsilon}_m(\omega) + \varepsilon_s}}$$

Où ε_m est la fonction diélectrique complexe du métal, ε_s la constante diélectrique du milieu environnant, ε_p la constante diélectrique du prisme ou de la fibre optique, λ la longueur d'onde et θ l'angle d'incidence de la lumière qui vient sonder la surface. Si nous tentions de tracer ces deux courbes (terme de gauche et terme de droite), nous obtiendrions des courbes dites de dispersions de la lumière et des plasmons de surface. Ces deux courbes, dont l'une est une droite, ne se coupent qu'à un point précis, définissant le point de résonance. Pour se placer dans ces conditions de résonance, et sous réserve que l'ensemble des fonctions diélectriques est compatible, nous pourrions jouer sur l'angle θ et la longueur d'onde λ . C'est précisément les deux modes de fonctionnement des capteurs SPR où la détection se fait par interrogation angulaire, pour trouver la condition de résonance ou par modulation de la longueur d'onde de la lumière incidente (figure IV-2). Les deux méthodes peuvent être résumées ainsi :

- 1- l'interrogation angulaire (θ) qui consiste à suivre la position angulaire du minimum de réflectivité SPR à une longueur d'onde λ fixe
- 2- l'interrogation spectrale qui consiste à suivre la position spectrale (λ) du minimum de réflectivité SPR à un angle d'incidence θ fixe.

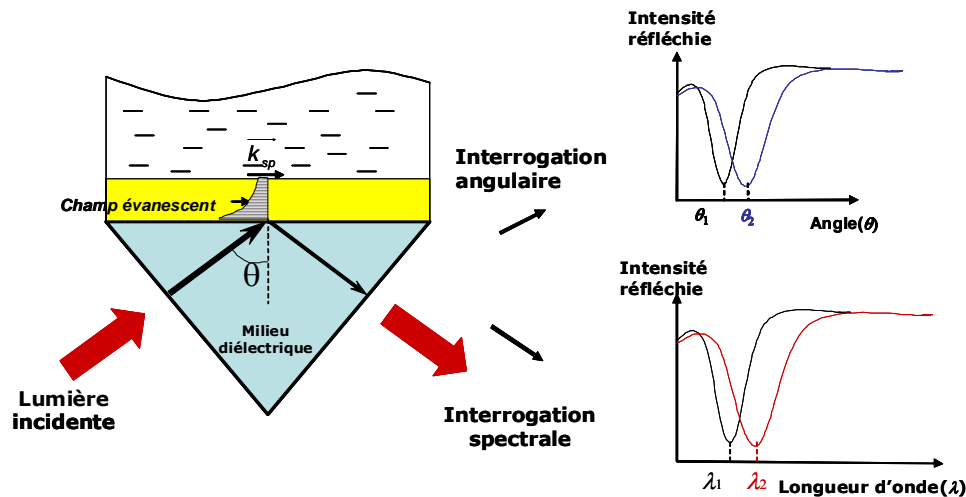


Figure IV-2 : Principe du capteur SPR. Deux méthodes sont utilisées pour traquer la résonance des plasmons : l'interrogation angulaire qui consiste à faire varier θ pour une longueur d'onde fixée, ou l'interrogation spectrale qui consiste à faire varier la longueur d'onde pour un angle θ fixé. Une variation de l'environnement (indice) se traduira par un décalage des pics de résonance.

Les plasmons de surface ne sont pas « radiatifs », ils ne se couplent pas spontanément avec la lumière. La condition de couplage, rappelée ci-dessus en est l'évidence. Il est indispensable de trouver les conditions d'angle et de longueur d'onde, si les indices le permettent. Une analyse encore plus fine de cette relation de couplage montrerait qu'il faut en plus sonder les plasmons de surface à l'aide d'ondes évanescentes. *Raether-Kretschman* et *Otto* proposèrent simultanément deux configurations pour générer ces ondes évanescentes sondes. Dans les deux cas les ondes sont générées par réflexion totale de la lumière à l'interface d'un prisme et d'une couche métallique ou d'un diélectrique. Aujourd'hui seule la configuration de *Raether-Kretschman* est utilisée sur les équipements commerciaux [4-7].

Durant la dernière décennie, on voit apparaître l'utilisation de fibres optiques comme coupleur sous différentes formes. Les capteurs à fibre optique ont un mérite, celui d'avoir ouvert des domaines d'applications industrielles pour la mesure dans des endroits inaccessibles. L'utilisation des fibres optiques présente de plus des avantages très attractifs comme l'immunité aux champs électromagnétiques, la légèreté, le faible encombrement et la petite taille.

IV-2-2 Capteurs SPR à fibre optique

Dès la fin des années 70, quelques capteurs simples utilisant l'optique guidée apparurent sur le marché. Mais ce n'est que vers 1982 que les capteurs à fibres optiques constituèrent réellement une discipline à part entière. Plusieurs principes de mesure pour différents paramètres physiques et chimiques ont été proposés puis expérimentalement vérifiés mais nous nous limiterons dans la suite de ce chapitre à présenter les diverses configurations utilisées dans le cadre des capteurs SPR à fibre optique.

L'utilisation d'une fibre optique comme capteur à plasmons de surface a été proposée en premier (1993) par *Jorgenson* et *Yee* [8]. Ils ont simultanément étudié une structure basée sur le prisme de Kretschmann et sur une fibre optique multimodale [9]. Leur première configuration basée sur la réflexion de la lumière (reflection-based fiber-optic RFO) est constituée d'une zone sensible à l'extrémité d'une fibre optique multimodale. Celle-ci a été dénudée puis métallisée symétriquement avec une cinquantaine de nanomètre d'argent ou d'or (figure IV-3). La lumière d'une source blanche est injectée dans la fibre et subit de multiples réflexions sur la zone active où certaines longueurs d'onde sont absorbées par les ondes plasmons de surface. Un miroir disposé sur la face de sortie de la fibre réfléchit la lumière qui est ensuite traitée par un spectromètre.

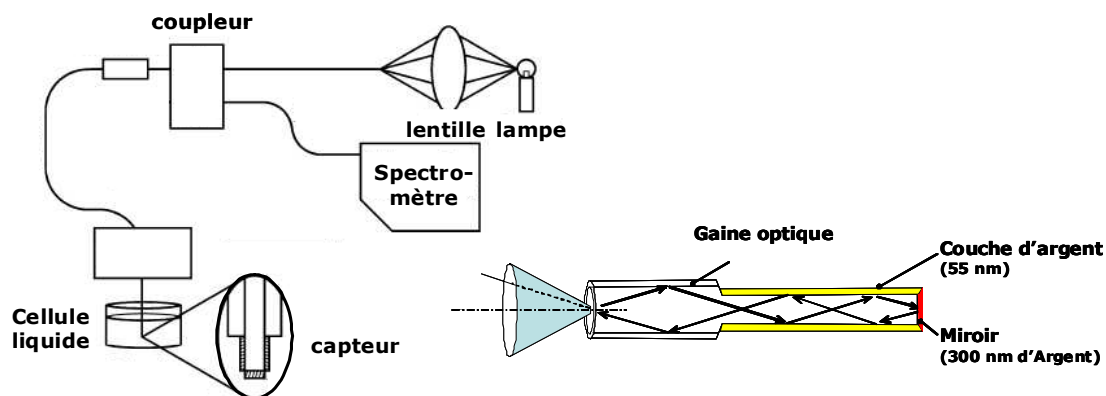


Figure IV-3 : Capteur à fibre optique dont la zone sensible est située à l'extrémité de la fibre.

Depuis ces premiers travaux, plusieurs autres études ont été présentées sur des configurations très similaires [9-13]. Citons par exemple le développement de capteurs SPR à fibre optique utilisant des pointes coniques gravées chimiquement en extrémité (figures IV-4) [14-18]. La fabrication de ce type de CFO est basée sur la technologie des sondes de microscopes optiques en champ proche.

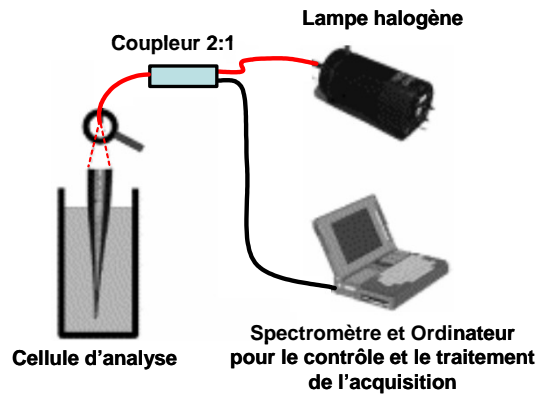


Figure IV-4 : Capteur à fibre optique dont la zone sensible est une pointe conique

Les capteurs dont la zone sensible est située à l'extrémité de la fibre optique, sont très prometteurs mais leur implémentation demeure relativement difficile. Aujourd'hui, les CFO en transmission sont considérés comme les plus efficaces et les plus simples de réalisation. De ce fait, c'est la géométrie que nous avons choisie dans ce travail.

Les configurations suivantes sont basées sur la transmission de la lumière [19-22]. La couche métallique est déposée au milieu de la fibre sur une zone dénudée de 10 mm environ (figure IV-5). Ce capteur est capable de détecter la variation de l'indice du milieu environnant la zone sensible.

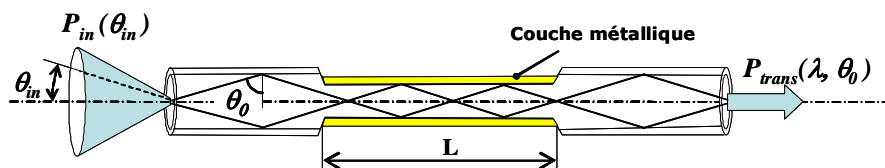


Figure IV-5 : Capteur SPR à fibre optique dit en transmission.

Pour tous les capteurs présentés précédemment, la lumière blanche est focalisée sur la face d'entrée de la fibre et une analyse spectrale de l'intensité transmise ou réfléchie dans la fibre donne les informations sur l'indice de réfraction du milieu extérieur. Ce type de capteur donne des résultats assez fiables.

IV-2-3 Capteurs CFO à base de nanoparticules d'or

Un capteur basé sur l'excitation de plasmons localisés à partir de billes d'or a été proposé pour la première fois par *Mariaudeau et al.* (2000) [23]. Un film d'or de 4 nm est déposé par évaporation sur la zone dénudée d'une fibre multimode. Ensuite, un échauffement du film à quelques centaines de degrés regroupe les atomes d'or en grains plus ou moins sphériques suivant la température. Une couche de MgF_2 d'indice voisin de celui de la gaine déposée sur les îlots d'or empêche la réfraction de la lumière à des indices supérieurs de celui du cœur (d'indice 1,46). D'après la publication, la limite de détection du capteur semble faible. Une amélioration substantielle de la sensibilité est attendue en optimisant la forme et la densité des particules de métal à la surface de la

fibre.

Finalement, l'application de la résonance des plasmons localisés dans le domaine du capteur et biocapteur est très récente. La configuration est basée sur l'excitation de plasmons de surface à partir non plus d'un film métallique mais plutôt de nanoparticules d'or (ou d'argent). Lorsque la fréquence de la lumière incidente est proche de la fréquence de résonance des plasmons localisés, les photons incidents sont absorbés ou diffusés. La réponse du capteur dépend alors de la taille, de la forme des particules ainsi que des caractéristiques propres (figure IV-6).

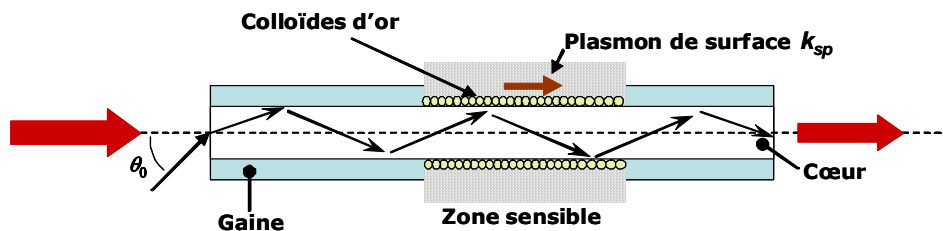


Figure IV-6: Principe du capteur LSPR (localised surface plasmon resonance) réalisé à partir du dépôt de colloïdes d'or ou d'argent sur la zone sensible.

Chau et al. (2003) ont montré que l'utilisation de nanoparticules offre des avantages pour les capteurs à fibre optique [24-25]: une réponse plus rapide en temps réel et une augmentation du signal de la diffusion Raman exaltée [27]. Cependant, il apparaît que les performances de ces capteurs ne sont pas encore bien établies ni prouvées. De plus, si des études expérimentales et théoriques ont été menées parallèlement, nous ne trouvons pas dans la littérature de réelles confrontations de ces résultats.

IV-2-4 Sensibilité, Limite de détection et gamme de fonctionnement

Afin de pouvoir comparer les différentes configurations de capteurs, 3 valeurs caractéristiques ont été définies : la sensibilité, la limite de détection ou résolution (liée à la précision de la mesure) et la gamme de fonctionnement.

a) La sensibilité S du capteur est définie comme le rapport entre la variation du paramètre caractérisant la résonance des plasmons, ici la longueur d'onde λ_{res} pour laquelle la transmission à travers la fibre est minimale et la grandeur à mesurer qui sera dans notre cas un indice de réfraction n , mais qui pourrait être une masse ou une épaisseur de molécules adsorbées. L'indice de réfraction sera donné en RIU pour « Refractive Index Unit ». La sensibilité du capteur sera égale aux valeurs de S_λ (nm /RIU) dont la définition est la suivante:

$$S_\lambda = \frac{\Delta \lambda_{res}}{\Delta n} \quad (nm / RIU)$$

Cette sensibilité renseigne donc sur le déplacement de la résonance des plasmons que l'on observera pour une variation d'indice de réfraction du milieu sensible à mesurer de 1

RIU. Il est important de signaler que cette valeur est intrinsèque au transducteur et ne dépend pas ou peu des autres équipements de mesure (spectromètre, lampe,...).

b) La limite de détection ou résolution est la variation minimale du paramètre mesurée (l'indice de réfraction) que l'on sera capable de résoudre. Elle dépend de la résolution spectrale estimée en partie de la résolution instrumentale (performances du spectromètre). La résolution sera aussi fortement influencée par la forme intrinsèque du signal mesuré. Notre capacité à séparer deux signaux distincts dépendra de l'amplitude du pic d'absorption et de sa largeur. En particulier, une grande largeur à mi-hauteur des bandes d'absorption obtenues avec des fibres ne permettra d'être sensible qu'à de petites variations de longueur d'onde de résonance.

c) La gamme de fonctionnement du capteur : c'est l'intervalle d'indices de réfraction pour lequel le capteur est efficace. La gamme sera généralement comprise entre les indices de réfraction n de 1,33 à 1,50. Cette gamme peut paraître étroite, mais ces capteurs sont envisagés pour la détection en milieu aqueux d'espèces biologiques présentes en faible quantité, on doit alors s'attendre à travailler autour de l'indice de l'eau, à savoir 1,3335.

IV-3 Réalisation des fibres capteurs

Dans cette section nous allons présenter la préparation de la fibre optique capteur, la méthode de fonctionnalisation de la zone sensible, le montage expérimental ainsi que la procédure de mesure des réponses LSPR. La caractérisation des couches métalliques se limitera à des observations par microscopie électronique à balayage, s'agissant de reproduire un protocole largement détaillé au chapitre II. Ensuite nous décrirons le montage expérimental et les caractéristiques de la fibre optique en silice. Enfin, nous présenterons la procédure de mesure et les résultats expérimentaux obtenus pour une série de solutions eau/glycérol ayant différents indices.

III-3-1 Préparation des fibres optiques

Une fibre optique est un guide d'onde qui exploite les propriétés réfractrices de la lumière. Elle est habituellement constituée d'un matériau diélectrique d'indice n_c appelé cœur de la fibre, et entourée d'une gaine diélectrique d'indice n_g . Le cœur de la fibre a un indice de réfraction légèrement plus élevé que la gaine et peut donc confiner la lumière qui se trouve entièrement réfléchi de multiples fois à l'interface entre les deux matériaux (en raison du phénomène de réflexion totale interne). En pratique divers profils d'indice sont utilisés selon le type d'applications.

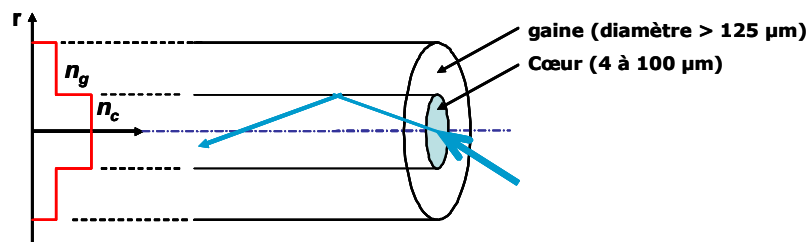


Figure IV-7 - Profil des indices optiques dans une fibre optique

Le profil le plus employé est celui à saut d'indice dans lequel la fibre est constituée de deux zones concentriques homogènes avec un saut brutal d'indice à l'interface, la zone centrale est le cœur et la couche périphérique appelée gaine optique (figure IV-7). Bien d'autres profils existent mais que nous ne les développerons pas, n'étant pas utilisés à ce jour pour des applications capteurs SPR.

Suivant la dimension du cœur, on distingue deux grandes familles de fibre optique: les monomodes et multimodes. Les fibres monomodes présentent un cœur de quelques microns (3 à 10 µm) de diamètre, elles sont largement utilisées dans l'industrie des télécommunications. Les fibres multimodes présentent un cœur de diamètre relativement important (50-600µm) et une grande ouverture numérique. Nous avons utilisé dans ce travail des fibres multimodes car elles possèdent une bonne résistance mécanique ce qui permet de simplifier le dispositif expérimental.

Le choix d'un profil à saut d'indice tel que celui présenté sur la figure IV-7 entraîne les conséquences suivantes : Pour qu'un rayon soit effectivement guidé dans la fibre, il faut que sa direction à l'entrée se situe dans un cône dit d'acceptance. Ce cône d'acceptance permet de définir l'ouverture numérique (*NA: numerical aperture*) de la fibre, qui dépend bien évidemment des indices respectifs de deux couches optiques : $NA = \sin \theta_{acc} = \sqrt{n_c^2 - n_g^2}$ où n_c et n_g sont les indices de cœur et de la gaine respectivement. Un rayon guidé va subir une réflexion totale à l'interface de deux couches optiques.

Dans nos expériences, les fibres multimodes avec une ouverture numérique (*NA*) de 0,39. Nous avons utilisé des fibres multimodes (*FT-300-EMT*) produites par la société *Thorlabs Inc.* Ce type de fibres a un cœur (en silice) et une gaine (en plastique) avec des diamètres respectifs de 300 et 330 µm, et une ouverture numérique de 0,39. Dans un premier temps, la gaine mécanique et optique en polymère est enlevée par un traitement thermique sur deux centimètres de la partie centrale de la fibre (zone sensible). La zone sensible ainsi dénudée est soigneusement rincée et nettoyée avec de l'acétone.

Afin de minimiser la diffusion de la lumière, les faces d'entrée et de sortie de la fibre ont été parfaitement clivées. Avant l'utilisation, les extrémités de la fibre sont nettoyées à

l'éthanol et à l'acétone. Dans une seconde étape, une couche de colloïdes d'or est déposée sur la zone dénudée selon le protocole décrit chapitre II.

IV-3-2 Description du montage optique : procédure de mesure

Le dispositif expérimental est constitué d'une source de lumière blanche (lampe halogène au tungstène, *HL-2000, Mikropack*) branchée à la face d'entrée d'une fibre optique multimode plongée dans une cellule où une série de solutions eau/glycérol sera injectée (voir figures III-3 et III-4). Un spectromètre *Ocean Optics (S2000 Miniature Fiber Optic Spectrometer)* couplé à la fibre permet de mesurer la transmission de la lumière en sortie de la fibre. Notons que le spectromètre et son miroir de collimation sont réglés pour une valeur maximale d'ouverture numérique de 0,22, ce qui limite la prise en compte de l'ouverture numérique de la fibre optique.

La cellule mise au point pour cette étude est schématisée sur la figure IV-8 et elle permet de mesurer la réponse optique du capteur en fonction de l'approvisionnement en solution étalonnée.

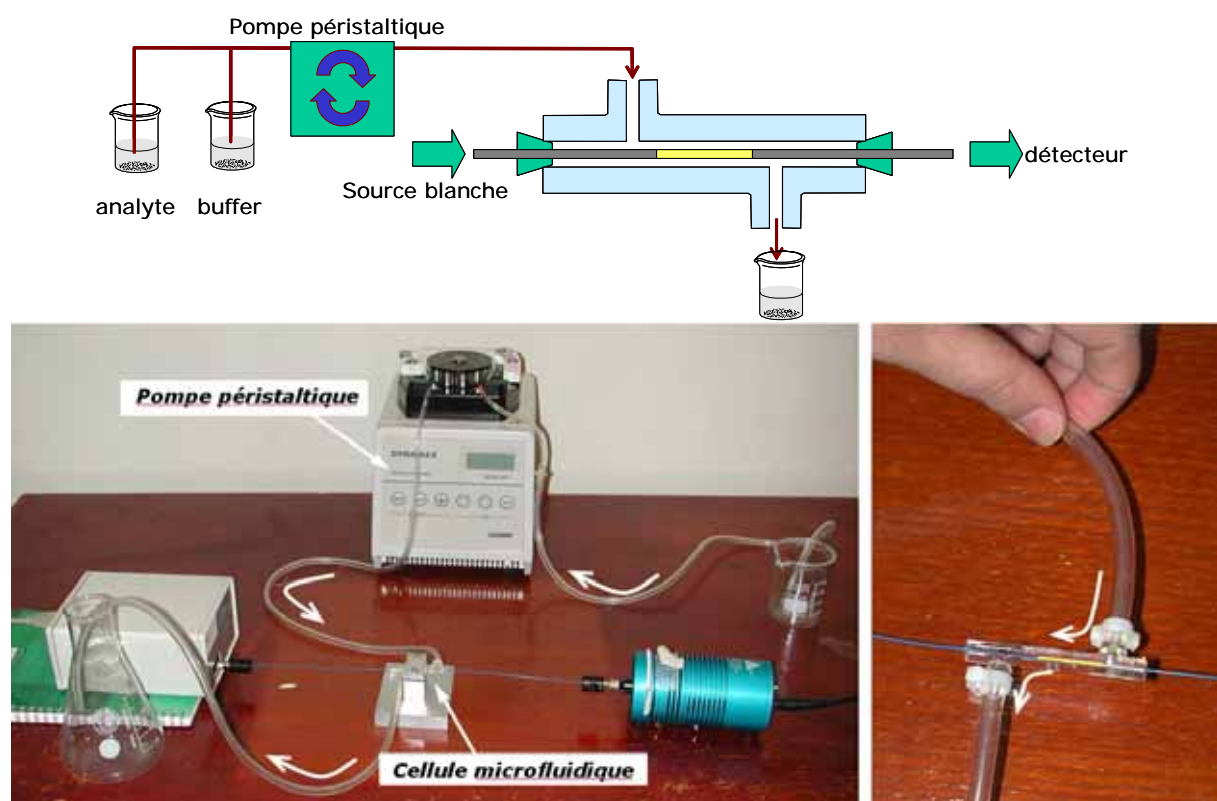


Figure IV-8 : Schéma de principe et photo de la cellule utilisée dans cette étude.

Le système microfluidique est constitué d'une pompe, de canaux de diamètre interne 1 mm, et d'une cellule traversée par la fibre optique capteur (figure IV-8). Les modifications vont ainsi se produire à la surface de la zone sensible lors de l'écoulement du fluide.

Ce montage nous permet d'étudier la réponse du capteur en fonction de la longueur d'onde d'incidence (entre 550 et 1100nm) en faisant varier l'indice de réfraction de l'analyte injecté. Les indices de réfraction (n) de différentes solutions eau/glycerol (*Aldrich*) sont mesurés à 23°C avec un réfractomètre d'Abbé dont la résolution est de quelques 10^{-4} RIU (*Refractive Index Unit*) (figure IV-9).

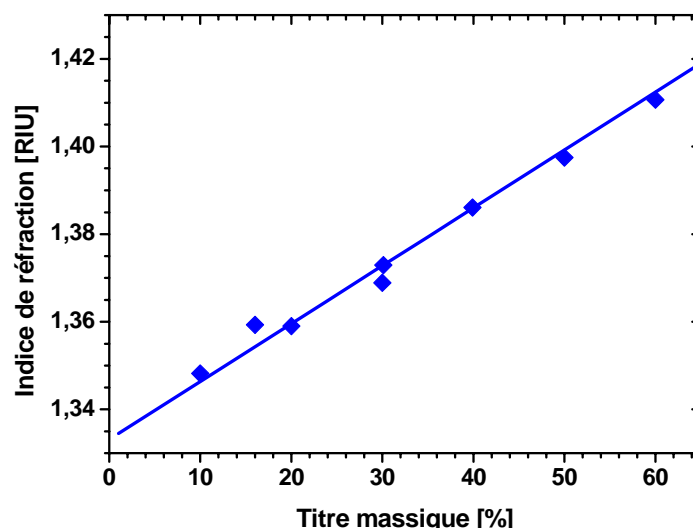


Figure IV-9 : Indice des solutions tests de glycérol/eau en fonction du titre massique

Une fois la fibre prête, elle est connectée d'un côté à une source de lumière blanche et de l'autre côté au spectromètre après qu'elle soit placée dans la cellule de mesure. Ce montage décrit ci-dessus nous permet d'obtenir les courbes de transmission de la lumière à partir du rapport de l'intensité I mesurée en présence de la solution test et de l'intensité de référence I_0 mesurée en l'absence de la solution (cellule vide).

Un exemple d'un spectre mesuré est présenté par la figure IV-10. L'enregistrement de chaque spectre dure de 5 à 30 millisecondes. Le spectre final correspond à l'accumulation de 100 à 1000 enregistrements. Signalons que le « bruit électronique » a été enregistré au début de l'expérience et en absence de lumière (*Dark*). Il est ensuite soustrait du spectre final.

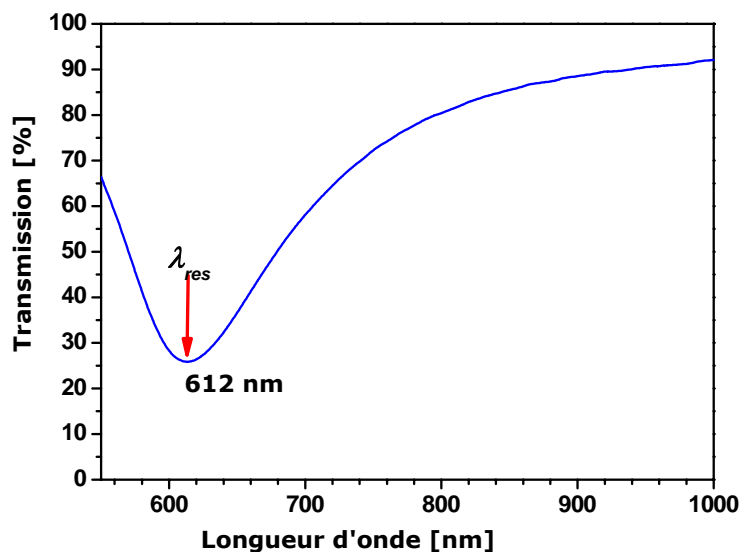


Figure IV-10 : Réponse expérimentale d'un capteur à fibre optique ($NA=0,22$, longueur de la zone sensible $\approx 20\text{mm}$)

La position spectrale de la résonance des plasmons de surface se traduit par une chute d'intensité transmise, due à l'absorption et la diffusion de l'onde incidente sur l'interface métal/solution (Figure IV-10). Ce minimum correspond alors à la position moyenne en longueur d'onde de la résonance des plasmons de surface ou localisés. Les variations en position de ce minimum peuvent nous informer sur la réponse de notre capteur en fonction de l'indice de la solution étalon.

IV-4 Caractérisation de la couche de nanoparticules d'or et d'argent

Les couches de nanoparticules greffées sur les fibres optiques préalablement silanisées ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage afin de trouver les paramètres caractéristiques (répartition des particules sur la surface, rugosité). Le protocole de nettoyage, de silanisation ainsi que le greffage des nanoparticules ont été réalisés en suivant scrupuleusement le protocole établi au chapitre II.

Les figures IV-11 et 12 présentent des images obtenues sur des surfaces d'or et d'argent. Ces images nous montrent que les particules d'or déposées sont réparties de manière homogène, par contre la couche d'argent présente une relative agrégation. Les fibres ont généralement été caractérisées en fin de vie car pour l'analyse MEB il était nécessaire de les casser. Ceci justifie la surface partiellement dégradée, observée sur les photos des figures IV-11 et 12.

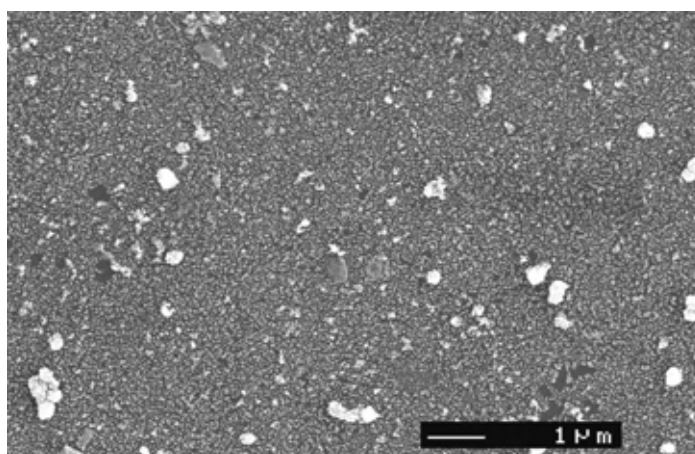
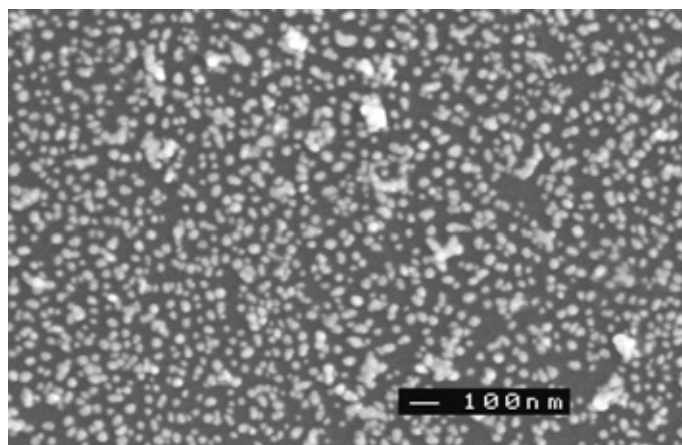


Figure IV-11 : images MEB d'une fibre fonctionnalisée par des nanoparticules d'or. Signalons que les fibres ont été caractérisées après toutes les mesures LSPR, ce qui justifie l'observation de poussière et rayures sur la surface

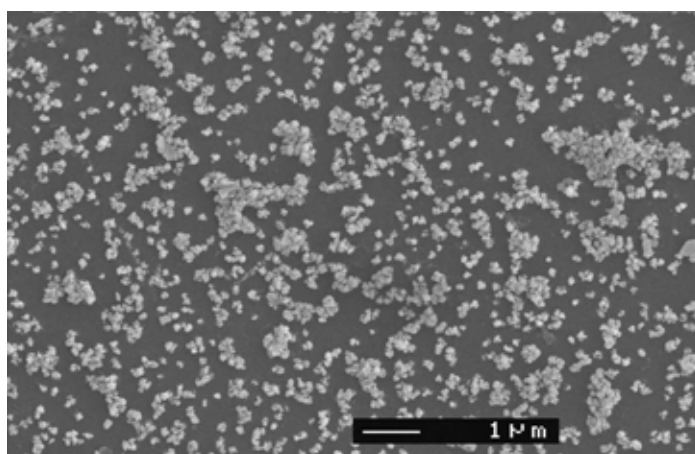


Figure IV-12 : images MEB d'une fibre fonctionnalisée par des nanoparticules d'argent

A partir de ces caractérisations, nous pouvons conclure que la formation de la couche ainsi que ses paramètres intrinsèques (répartition, rugosité et porosité) dépendent des conditions de greffage. Ceci a nécessité de les contrôler après études de chaque fibre.

IV-5 Résultats

IV-5-1 Résultats expérimentaux

La procédure décrite ci-dessus nous permet d'obtenir la réponse spectrale de la fibre en fonction de la longueur d'onde pour une série de solutions de glycérol ayant différents indices. Les figures IV-14 et 16 montrent les mesures effectuées avec des fibres optiques ayant les caractéristiques suivantes : diamètre du cœur : 300 μ m, partie sensible de 20mm métallisée avec respectivement des nanoparticules d'or et d'argent, une ouverture numérique du spectromètre de 0,22. Les courbes présentées correspondent à une série d'indices de différentes solutions eau/glycérol. Rappelons que les indices de réfraction sont systématiquement vérifiés à l'aide d'un réfractomètre d'Abbé.

Dans un premier temps nous avons pu suivre le greffage des nanoparticules sur les surfaces de verre silanisées. La figure IV-13 montre la cinétique de greffage où il apparaît qu'au delà de 10 minutes, la fibre est recouverte et le signal transmis n'évolue pratiquement plus. Des résultats très similaires sont obtenus lors du greffage de nanoparticules d'argent.

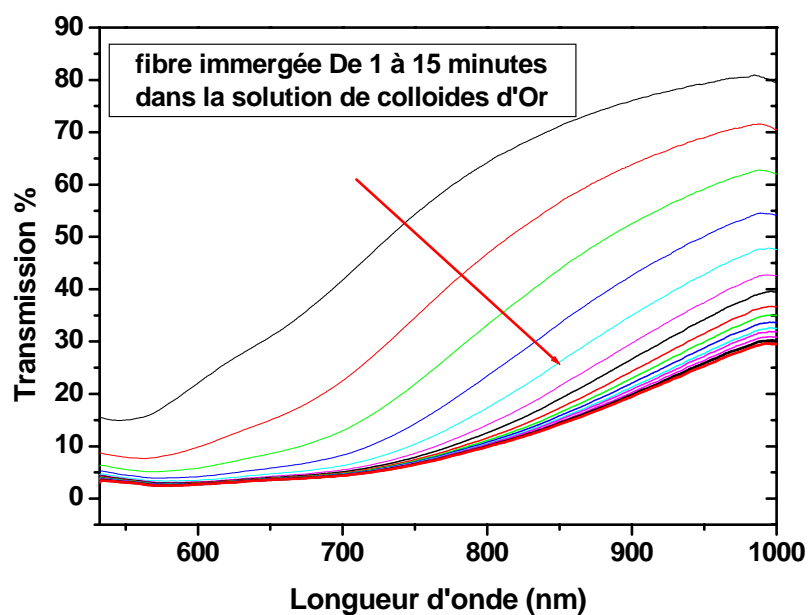


Figure IV-13 : Suivi du greffage des nanoparticules d'or sur la fibre optique silanisée.

Les courbes de transmission des fibres plongées dans différentes solutions eau/glycérol sont présentées figures IV-14 et 16. Nous remarquons que les longueurs d'ondes de résonance augmentent relativement faiblement avec l'indice du milieu n (le pourcentage indique le ratio eau/glycérol de la solution d'étalonnage). Nous remarquons aussi qu'une variation de l'indice du milieu entraîne une modification de l'allure du pic de résonance et de son intensité. Ce qui nous donne une indication sur l'évolution de la sélectivité et de la précision du capteur.

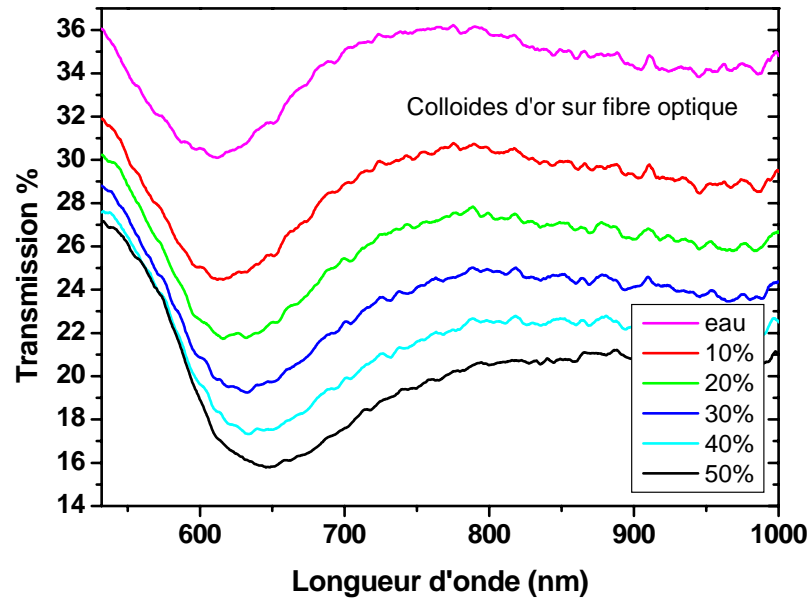


Figure IV-14 : Réponses spectrales d'un capteur à fibre optique recouverte par une couche de **colloïdes d'or** de diamètre 22 nm en moyenne pour une gamme d'indices comprise entre 1,335 et 1,400. (a) eau : $n_0=1,3335$; (b) 10% $\rightarrow n_{10}=1,3482$; (c) 20% $\rightarrow n_{20}=1,3590$; (d) 30% $\rightarrow n_{30}=1,3689$; (e) 40% $\rightarrow n_{40}=1,3861$; (f) 50% $\rightarrow n_{50}=1,3975$.

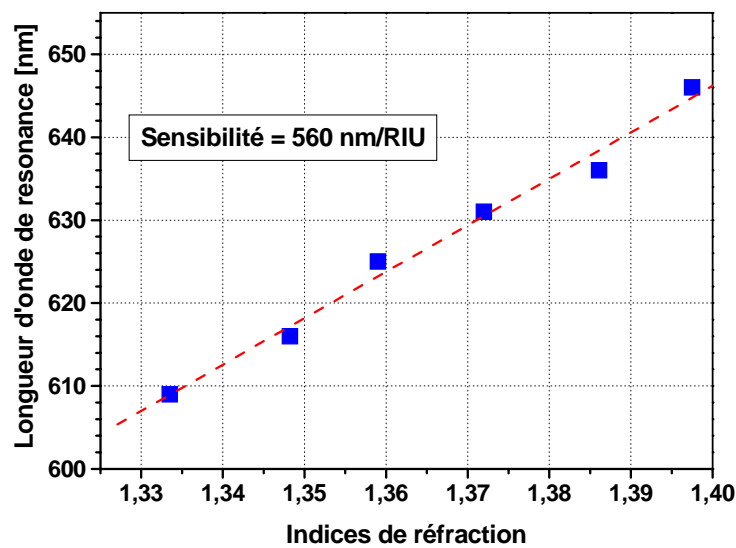


Figure IV-15 : Variation de la longueur d'onde de résonance en fonction de l'indice de réfraction n : valeurs obtenues à partir de figure IV-14.

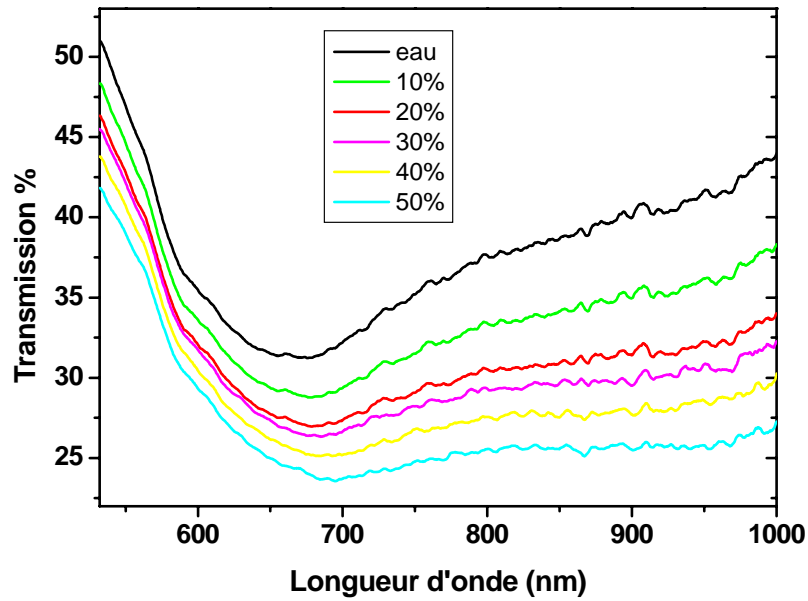


Figure IV-16 : Réponses spectrales d'un capteur à fibre optique recouverte par une couche de *colloïdes d'argent* de taille 40-50 nm en moyenne pour une gamme d'indices comprise entre 1,335 et 1,400. (a) eau : $n_0=1,3335$; (b) 10% $\rightarrow n_{10}=1,3482$; (c) 20% $\rightarrow n_{20}=1,3590$; (d) 30% $\rightarrow n_{30}=1,3689$; (e) 40% $\rightarrow n_{40}=1,3861$; (f) 50% $\rightarrow n_{50}=1,3975$.

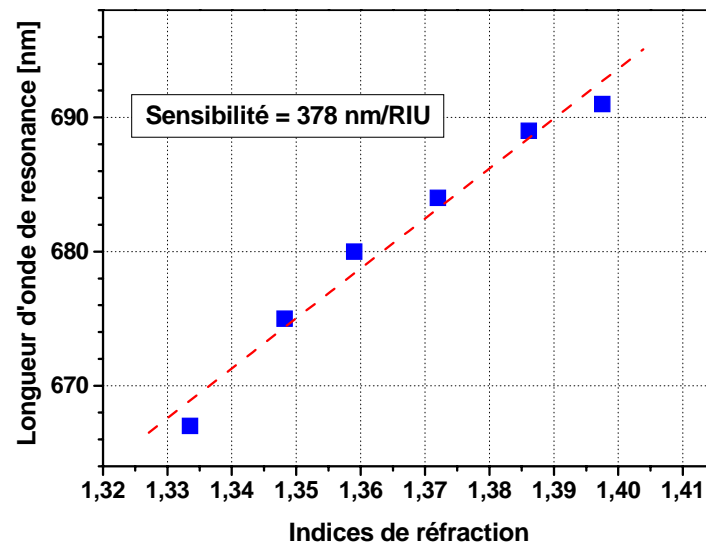


Figure IV-17 : Variation de la longueur d'onde de résonance en fonction de l'indice de réfraction n : valeurs obtenues à partir de figure IV-16.

IV-6 Sensibilité des capteurs LSPR à fibre optique

Notre capteur LSPR à fibre optique fonctionne en interrogation spectrale : pour chaque position en longueur d'onde du pic de résonance des plasmons de surface correspond un indice de réfraction (n) de la solution test. En effet, lorsque nous faisons varier l'indice de réfraction du milieu environnant de δn_s ($n_s \rightarrow n_s + \delta n_s$), le pic de résonance est décalé par une variation $\delta \lambda_{res}$ ($\lambda_{res} \rightarrow \lambda_{res} + \delta \lambda_{res}$) de la longueur d'onde de résonance (figure IV-18).

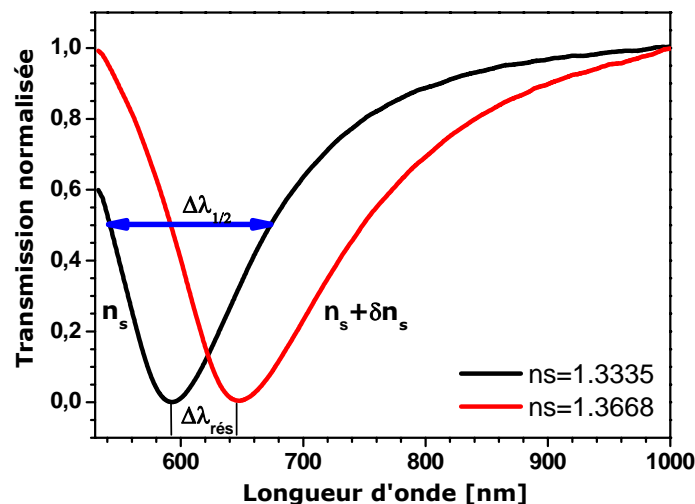


Figure IV-18 : Réponse du capteur SPR en interrogation spectrale

Dans cette section, nous nous sommes intéressés à évaluer l'un des principaux paramètres qui définit la performance du capteur SPR : la sensibilité **S**. Signalons que pour un meilleur fonctionnement du capteur, le paramètre **S** doit être le plus grand possible.

IV-6-1 Sensibilité

Le calcul de la variation de la longueur d'onde de résonance par rapport à la variation d'indice de réfraction du milieu environnant permet de définir la sensibilité en longueur d'onde, notée S_λ :

$$S_\lambda = \frac{\Delta \lambda_{res}}{\Delta n} \quad (nm/RIU)$$

À partir de cette définition, et des figures IV-15 et 17 qui présentent la variation de la longueur d'onde de résonance en fonction de l'indice de réfraction n , nous avons présenté dans le tableau IV-1 les valeurs de la sensibilité calculées à partir des mesures expérimentales. Ces valeurs comprises entre 560 et 378 nm/RIU déterminées pour les fibres métallisées à l'or et l'argent sont des moyennes sur la gamme d'étude (1,33-1,40) RIU. Elles seront comparées aux valeurs obtenues pour des configurations SPR (fibre optique et prisme) dans la suite de ce chapitre.

Par ailleurs, il est possible de calculer la variation de la transmission (ΔT) par rapport à la variation de l'indice de réfraction du milieu extérieur (n) à une longueur d'onde donnée, qui correspond à la longueur d'onde pour laquelle la dérivée $\Delta T/\Delta \lambda$ est maximale (voir figure IV-20). La détermination de la dérivée de la transmission par rapport à l'indice de réfraction implique la définition d'une deuxième sensibilité notée S_T :

$$S_{Tn} = \left(\frac{\Delta T}{\Delta n} \right)_{\lambda \text{ fixé}} \quad (\text{RIU}^{-1})$$

Pour obtenir la meilleure sensibilité, il faut donc se positionner à une longueur d'onde où la réponse optique sera la plus importante. Cette longueur d'onde de travail est déterminée, comme la figure IV-19 montre, en soustrayant la courbe enregistrée avec une solution d'indice 1,40 et la courbe enregistrée avec de l'eau.

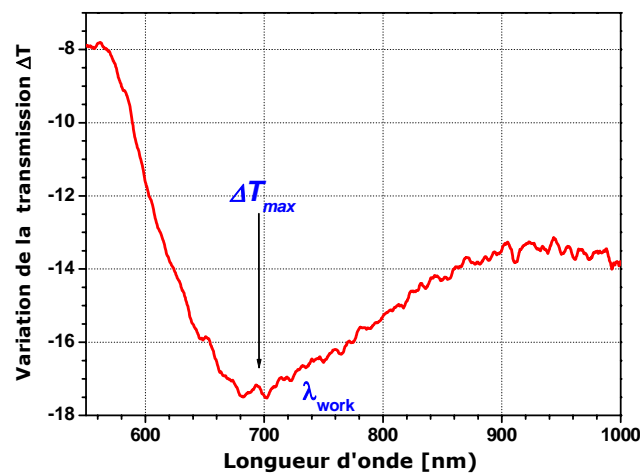


Figure IV-19 : Variation de la transmission obtenue en effectuant la différence entre les courbes obtenues pour des indices de 1,3975 et 1,3335. Ce graphe permet de déterminer la longueur d'onde pour laquelle la variation de l'indice correspond à une variation maximale de la transmission.

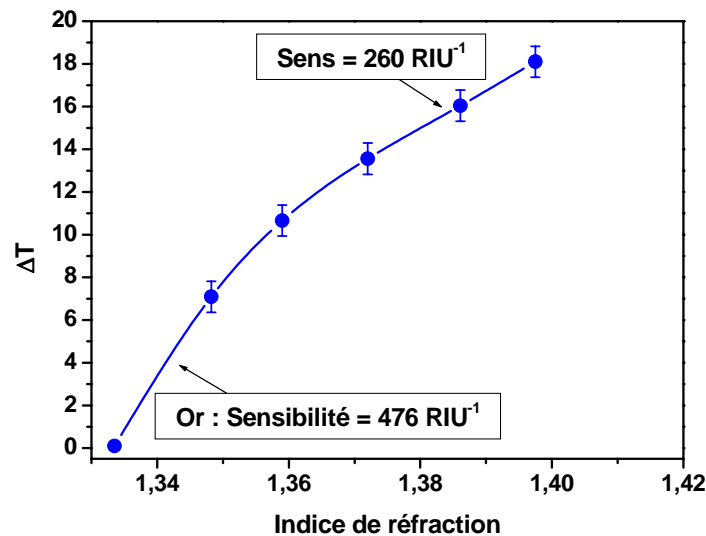


Figure IV-20 : Variation de la transmission optique (ΔT) mesurée pour $\lambda = 695 \text{ nm}$, en fonction de l'indice de réfraction.

Dans ce cas, la meilleure condition de travail correspond à la longueur d'onde où la variation de la puissance est la plus élevée. Ce qui justifie notre choix de 695 nm pour l'or comme longueur d'onde de travail. Les valeurs trouvées en terme de sensibilité sont comprises entre 200 et 500 RIU⁻¹ pour l'or, et 150 RIU⁻¹ pour l'argent (figures IV-20 et 21). Ces résultats sont modestes au regard de ce qui est obtenu avec des capteurs SPR conventionnels comme nous allons le voir.

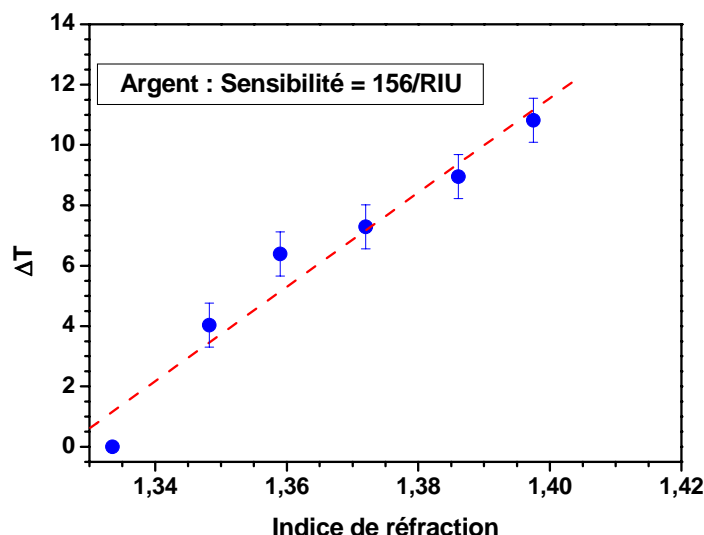


Figure IV-21 : Variation (ΔT) en fonction de l'indice de réfraction des solutions tests pour une longueur d'onde de travail ($\lambda_{trav} = 750$ nm).

IV-6-2 Comparaison LSPR versus SPR et prisme

Sur la figure IV-22, nous avons reporté pour des indices comparables, la réponse mesurée pour un capteur SPR à fibre optique obtenue par Malak KANSO dans son travail de thèse (*thèse de doctorat, Université de Nantes, 2008*). Les simulations calculées pour les configurations SPR dites Kretschmann-Raether (prisme) et à fibre optique sont présentées figure IV-23. Les courbes représentent la réflectance de la lumière en fonction de la longueur d'onde. Cette figure montre clairement que les courbes obtenues avec la fibre optique sont beaucoup plus larges que celles obtenues avec un prisme. Néanmoins, la sensibilité S_λ comprise entre $1,5 \times 10^3$ et $3,0 \times 10^3$ nm/RIU est équivalente pour ces deux configurations SPR. Les valeurs expérimentales et théoriques de la sensibilité pour un capteur à base d'un prisme, fibre optique SPR et fibre optique LSPR sont reportées dans les tableaux IV-1 et 2. Il apparaît que les capteurs SPR sont 5 à 10 fois plus sensibles que nos capteurs LSPR à fibres optiques.

Cette faible sensibilité des capteurs LSPR est une conséquence du faible décalage des bandes de résonance des nanoparticules en fonction de l'indice optique des solutions tests. De plus, les largeurs des pics de résonance que nous avons mesurées ne laissent pas prévoir des limites de détection importante pour notre configuration. En effet, comme nous l'avons déjà signalé, la capacité à mesurer de faibles variations d'indice, et

donc de faibles variations de concentration en surface du capteur, est directement reliée à la finesse du pic mesuré.

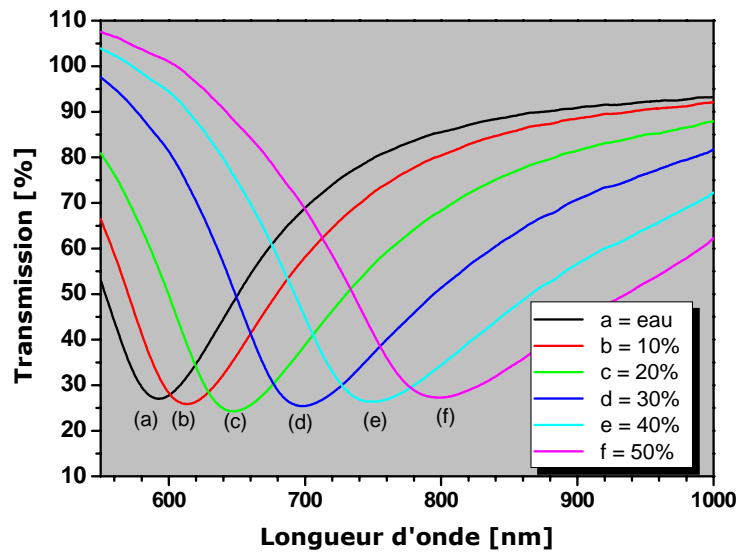


Figure IV-22 : Réponses spectrales d'un capteur à fibre optique ($N_a=0,22$, longueur de la zone sensible : 20mm) avec une couche d'or de 22 nm pour une gamme d'indices comprise entre 1,335 et 1,4110. (a) 1,3335 ; (b) 1,3485 ; (c) 1,3539 ; (d) 1,3668 ; (e) 1,380 ; (f) 1,3915. (D'après Malak KANSO, thèse de doctorat, Université de Nantes, 2008)

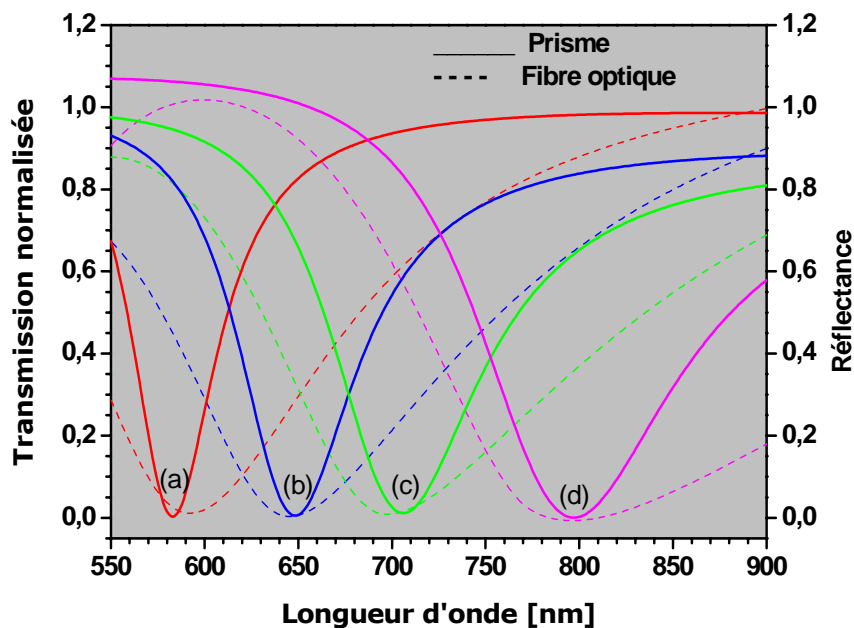


Figure IV-23 : Comparaison entre la réponse numérique d'un capteur SPR à fibre optique (lignes discontinues) et celle obtenue avec un capteur SPR dans la configuration du Kretschmann (lignes continues indice du prisme=1,457, angle incident=85°) pour 4 indices différents du milieu extérieur : a) 1,3335, b) 1,3668, c) 1,3844, et d) 1,4018. (D'après Malak KANSO, thèse de doctorat, Université de Nantes, 2008)

Tableau IV-1 : Sensibilité des capteurs SPR et LSPR en configuration de Kretschmann-Raether et à fibres optiques pour différents indices de réfraction et pour l'or comme métal.

Indices (RIU)	Sensibilité S_λ (nm/RIU)		
	Kretschmann-Raether Prisme	SPR Fibre optique	LSPR Fibre optique
	Theo.*	Expt.*	Expt.
1,36	$1,952 \times 10^3$	$1,593 \times 10^3$	$0,156 \times 10^3$
1,38	$2,436 \times 10^3$	$2,236 \times 10^3$	$0,156 \times 10^3$
1,40	$3,118 \times 10^3$	$2,987 \times 10^3$	$0,156 \times 10^3$

(* D'après Malak KANSO, thèse de doctorat, Université de Nantes, 2008)

Tableau IV-2 : Sensibilité des capteurs SPR et LSPR en configuration de Kretschmann-Raether et à fibres optiques pour différents indices de réfraction et pour l'argent comme métal.

Indices (RIU)	Sensibilité S_λ (nm/RIU)	
	SPR Fibre optique	LSPR Fibre optique
	Expt.*	Expt.
1,36	$1,106 \times 10^3$	$0,476 \times 10^3$
1,38	$2,286 \times 10^3$	$0,260 \times 10^3$
1,40	$3,407 \times 10^3$	$0,260 \times 10^3$

(* D'après Malak KANSO, thèse de doctorat, Université de Nantes, 2008)

IV-7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons brièvement rappelé l'origine des plasmons de surface. Ceci nous a permis de décrire comment Kretschmann et Raether ont réussi à coupler les plasmons de surface avec la lumière, alors qu'ils étaient a priori non radiatifs. Ceci aurait pu rester sans suite, mais très rapidement est apparu la possibilité d'élaborer des capteurs optiques basés sur la résonance des plasmons de surface, capteurs très sensibles à l'adsorption de molécules sur la surface et basés sur la configuration utilisant un prisme comme coupleur.

Nous avons présenté ensuite de manière rapide et non exhaustive les principales configurations SPR réalisées à partir de fibres optiques, encore nommées FO-SPR. Nous présentons les différentes configurations que l'on peut rencontrer dans la littérature et nous terminons cet état de l'art par les capteurs LSPR, basés sur la résonance des plasmons localisés, qui est l'objet de notre projet.

Des fibres capteurs ont ainsi été réalisées, en utilisant les protocoles de greffage de nanoparticules d'or et d'argent optimisés au chapitre II. Une caractérisation succincte a été réalisée, afin de confirmer le bon déroulement du greffage. Dans une cellule prévue à cet effet, les fibres ont alors été testées avec plusieurs solutions Eau/Glycérol dont les indices varient de 1,33 à 1,40. Les valeurs de sensibilité ont été relevées, et comparées aux sensibilités mesurées pour des configurations SPR. Les résultats semblent indiquer que la configuration LSPR à fibre optique ne peut permettre d'atteindre d'aussi bonnes limites de détection que celles atteintes pour une configuration SPR. Cette conclusion doit être néanmoins prise avec précaution, car nous nous sommes placés dans les conditions optimales pour la détection SERS et la configuration SPR, et il n'est pas encore tout à fait certain que ces conditions expérimentales soient les meilleures pour les capteurs LSPR. Cette étude permet donc de confirmer le concept, et probablement qu'une modélisation devra être menée pour la recherche des points de fonctionnement de ce capteur (dimensions géométriques de la zone sensible et de la cellule, densité de nanoparticules, tailles, etc.) avant de relancer des études expérimentales. Il est en effet important de rappeler que les ondes impliquées dans le mécanisme LSPR sont beaucoup plus localisées que dans le SPR. Il est donc probable que la faible sensibilité de nos capteurs soit compensée par leur capacité à détecter un petit nombre de molécules au niveau des points de couplage (points chauds). Ce point reste néanmoins à être vérifié.

Bibliographie

- [1] H. Raether, surfaces plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings, Springer-verleg, Berlin, Heidelberg, Germany, (1988) 40-117.
- [2] R. Aroca, W. Chichester, Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy, (2006).
- [3] X. Liu, D. Song, Q. Zhang, Y. Tian, L. Ding and H. Zhang, Analytical Chemistry, 24(10) (2005), 887.
- [4] J. Homola, S.S. Yee, G. Gauglitz, Surface plasmon resonance sensors : Review, Sensors and Actuators B, 54 (1999) 3-15.
- [5] A. Otto, Excitation of nonradiative surface plasma waves by the method of frustrated total reflection, Z.Physik, 216 (1968) 398.
- [6] H. Raether, surfaces plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings, Springer-verleg, Berlin, Heidelberg, Germany, (1988) 4-16.
- [7] J. Homola, S.S. Yee, G. Gauglitz, Sensors and Actuators B, 54 (1999) 3-15.
- [8] R.C. Jorgenson, S.S. Yee, sens. Actuators, B 12 (1993) 213-220.
- [9] R.C. Jorgenson: Surface Plasmon resonance based bulk optic and fiber optic sensors, Ph.D. Dissertation, University of Washington, Seattle, WA, USA, (1993).
- [10] S. Watanabe et K. Kajikawa, Sens. Actuators B 89 (2003) 126.
- [11] K. Mitsui, Y. Handa and K. Kajikawa, Appl. Phys. Lett. 85 (2004) 4231.
- [12] Y. C. Kim, W. Peng, S. Banerji, K.S. Booksh, Opt. Lett. 30 (2005) 2218.
- [13] T. Akimoto, S. Wada, I. Karube, analytica chimica acta 610 (2008) 119–124.
- [14] B. Grunwald, G. Holst, Sensors and Actuators A 113 (2004) 174-180.
- [15] K. Kurihara, H. Ohkawa, Y. Iwazaki, O. Niwa, T. Tobita, K. Suzuki, Anal. Chim. Acta 523 (2004) 165.
- [16] Y.-J. Chang, Y.-C. Chen, H.-L. Kuo, P.-K. Wei, J. Biomed. Optics 11 (2006) 014032.
- [17] M. Chaigneau, K. Balaa, T. Minea, and G. Louarn, Optic Letters 32 (2007) 2435-2437.
- [18] T. Abrahamyan, Kh. Nerkararyan, Physics Letters A 364 (2007) 494–496.
- [19] M. Mitsushio, K. Miyashita and M. Higo, Sens. Actuators A 125 (2006) 296.
- [20] M. Kanso, S. Cuenot, and G. Louarn, J. Opt. A: Pure Appl. Opt. 9 (2007) 586–592.
- [21] K. Balaa, M. Kanso, S. Cuenot, T. Minea, G. Louarn, Sensors and Actuators B: Chemical 126 (2007) 198-203.

- [22] M. Kansa, S. Cuenot, and G. Louarn , Plasmonics 3(2) (2008).
- [23] F. Meriaudeau, A. Wig, A. Passian, T.Downey, M.Buncick and T.L. Ferell, Sensors and Actuators B 69 (2000) 51-57.
- [24] L.K. Chau, Y.F. Lin, S.F. Cheng, et T.J. Lin, Sensors and actuators B 113 (2006) 124-131.
- [25] S.-F. Cheng and L.-K. Chau, Anal. Chem. 75 (2003)16-21.
- [26] M. D. Malinsky, K.L. Kelly, G.C. Schatz an R.P. Van Duyne , J. Am. Chem. Soc. 123 (2001) 1471-1482.

CONCLUSION

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION

Dans ce manuscrit, nous avons tout d'abord fait quelques rappels sur la diffusion Raman dans ses évolutions marquantes au cours des dernières décennies. Compte tenu de l'importance de cette spectroscopie, dans son développement, ses applications et sa théorie, il n'était pas raisonnable d'envisager une présentation exhaustive. Néanmoins, pour la bonne compréhension du sujet et afin d'y montrer son intérêt nous avons présenté d'une part le développement théorique dit « classique » qui mène à la diffusion Raman conventionnelle, puis nous avons donné une description des spectromètres Raman actuels et tout particulièrement le dispositif disponible à Nantes. Tout naturellement, nous avons poursuivi par une revue sur la technique de diffusion Raman exaltée de surface, en donnant le principe et les mécanismes impliqués. Les différentes voies de préparation des substrats sont indiquées, parmi lesquelles nous retrouvons les colloïdes métalliques en solution ou déposés et les méthodes électrochimiques. Enfin, nous présentons quelques applications marquantes en sciences biologiques et médicales de cette spectroscopie. Ce choix arbitraire est justifié par mon intérêt pour ces champs d'application, et dans le vaste domaine des applications du SERS, il était nécessaire de faire un arbitrage.

A l'issue de ce premier chapitre, nous avons présenté les résultats de nos travaux à travers trois chapitres distincts mais néanmoins connectés par des équipements, stratégies ou objectifs communs :

Dans le chapitre II, nous avons tenté d'optimiser la fabrication de surfaces de verre recouvertes de colloïdes d'or et d'argent, comme substrats pour la diffusion Raman exaltée. La stratégie proposée dans ce travail était de mettre au point une technique d'immobilisation rapide de colloïdes métalliques, afin de former une surface nanostructurée 2D régulière de nanoparticules d'or et d'argent. Nous avons fait le choix de fixer plusieurs paramètres, tels que la taille des nanoparticules, le nettoyage et la silanisation des lames de verre. Par contre, nous avons réalisé des études paramétriques en faisant varier la température lors du greffage des nanoparticules sur le verre silanisé, et le temps de ce greffage. Plusieurs techniques expérimentales nous ont permis de suivre l'adsorption des nanoparticules sur la surface mais celles qui se sont avérées les plus pertinentes furent la microscopie électronique à balayage et la diffusion Raman. La microscopie électronique a ainsi pu nous renseigner sur l'organisation et la répartition des colloïdes sur la surface, ainsi que le niveau d'agrégation.

D'autres techniques nous ont néanmoins permis d'avancer dans ce travail. En particulier l'étude de la diffusion dynamique de la lumière et la microscopie électronique à transmission nous ont guidées pour les synthèses, la mesure du potentiel zêta pour la conservation des solutions, la spectroscopie photoélectronique des rayons-X pour

l'analyse chimique. C'est la convergence de l'ensemble de ces données qui ont conforté la progression de ces recherches.

Finalement, Les paramètres sur lesquels nous avons travaillé, ont conduit à proposer une température optimale de greffage autour de 40°C pour l'or et 50°C pour l'argent. De même la durée du greffage la plus efficace que nous proposons est autour de 20 minutes. Dans ces conditions, une structure 2D bien organisée, au moins pour l'or permet d'obtenir une exaltation maximale de la diffusion Raman. L'efficacité des substrats ainsi synthétisés a été comparée en employant deux protocoles que nous avons nommé « dip » et « dip & dry » comme dans la littérature scientifique anglo-saxonne. En utilisant ces deux techniques, l'intensité de diffusion SERS a évolué de manière importante mais différente selon le protocole de mesure choisi. Néanmoins dans les deux cas, le changement de morphologie des substrats s'est traduit par une réponse Raman importante. Les raisons de ces différences observées dans les intensités de diffusion SERS ont été proposées en se basant sur les effets de confinements électromagnétiques et de transfert de charges évoqués au chapitre I. En particulier, l'augmentation du signal de la configuration « dip & dry » par rapport à la configuration « dip » est interprétée par les changements d'indice de réfraction des solutions aqueuses ($= 1.333$) par rapport à l'air ($n=1$).

Dans le chapitre III, nous avons exploré une méthode de gravure pour augmenter la présence de points chauds. Cette méthode que nous pourrions qualifier de méthode « top-down » en opposition avec le dépôt de colloïdes de type « bottom-up » est connue sous le nom de méthode électrochimique ou encore de méthode d'oxydo-réduction. Ici, la stratégie était de réaliser une corrosion ou une érosion de la couche métallique afin de produire des crevasses, fissures, trous, pointes sur la surface. Ce procédé basé sur des cycles d'oxydation et de réduction est en réalité un peu plus complexe. Il est maintenant établi que si lors de la phase d'oxydation il y a bien création de fissures, lors de la phase de réduction, du métal dissout dans l'électrolyte sous forme de sel se redépote sur la surface, générant des nanoclusters, voire des nanopointes.

Sur la base d'une étude bibliographique préliminaire, nous nous sommes donc placés dans un électrolyte classique KCl 0.1M et les expériences ont été réalisées à température ambiante. Nous avons réalisé différentes études paramétriques simultanément, l'une centrée sur la tension d'oxydation du cycle, l'autre sur le potentiel de réduction. Les surfaces étudiées étaient soit des couches minces d'or et d'argent obtenues par évaporation sous vide, soit des feuilles épaisses d'or. Les surfaces rendues rugueuses ont alors été étudiées par microscopie AFM, et le traitement des images nous a conduits à mesurer les rugosités arithmétiques Ra et quadratique Rms. La microscopie électronique à balayage nous a permis d'observer la création de « piqures » sur la surface métallique à l'instar de ce que l'on observe lors d'une corrosion dite par piqure. Nous avons pu mettre en évidence l'apparition de cavités, mais aussi de protubérances probablement liées à la redéposition du métal. Nous avons pu relier les potentiels de réduction avec la taille des protubérances, et déterminer les valeurs de potentiel optimales pour générer un maximum de points chauds sur la surface. Ces observations ont alors été corroborées

par les mesures des spectres Raman sur les différentes surfaces.

Pour les couches minces d'or d'épaisseur contrôlée, nous avons obtenu des surfaces nanostructurées présentant des structures en « dentelle ». En effet, alors que toute une partie de la couche mince déposée étant dissoute dans l'électrolyte, la surface restante était alors recouverte par des zones étroites de quelques nanomètres. Ces structures en dentelle ont été évaluées par diffusion Raman, et les résultats obtenus, confortés par les spectres d'extinction, étaient très prometteurs. Enfin, les substrats d'or ont été testés en limite de détection, avec des solutions extrêmement diluées de molécules sondes. Il est apparu qu'au delà d'un niveau de dilution important, alors que nous étions toujours en mesure de détecter les molécules, leur spectre Raman présentait de nouvelles bandes. Nous avons proposé deux explications alternatives à ces modifications de spectres. La première est due aux fortes interactions entre la structure métallique et la molécule adsorbée. Cette proximité peut alors entraîner des transferts de charge du métal vers la molécule. L'autre possibilité pour interpréter cette observation est d'imaginer que la molécule, soumise à un fort gradient de champs, ne réponde plus simplement comme un simple dipôle oscillant. Ces propositions d'explications trouveront probablement des confirmations par des modélisations numériques.

Finalement nous avons montré que le traitement optimisé sur couches minces d'or pouvait être transposé avec succès sur des couches épaisses, voire des plaques d'or. Pour ce faire, des synthèses électrochimiques de polypyrrole ont été réalisées et caractérisées par Raman sur des lames épaisses d'or rugueuses, et les spectres obtenus étaient très fortement exaltés. Par contre, aucune modification des spectres par rapport aux spectres de diffusion Raman résonante n'a pu être mise en évidence.

Dans le chapitre IV, nous avons essayé de transposer le travail réalisé sur le greffage des colloïdes métalliques vers la fonctionnalisation de fibres optiques afin de les évaluer pour des applications en détection chimique. En effet, l'importance des capteurs basés sur le phénomène de résonance des plasmons de surface étendus n'est plus à démontrer, par contre, l'intérêt de l'utilisation des plasmons localisés dans le processus de détection et dans une configuration fibre optique reste une question encore ouverte.

La conception d'un capteur (transducteur) basé sur le principe de la résonance de plasmons de surface, communément nommé SPR, en configuration fibre optique est bien maîtrisée mais ses faibles performances, (limite de détection et sensibilité, en particulier) restent les obstacles principaux pour une utilisation importante dans l'industrie, et ceci malgré les besoins importants pour ce type de capteurs. Nous avons alors réalisé des fibres capteurs recouvertes de colloïdes d'or et d'argent afin de vérifier et valider le principe non pas de SPR, mais de LSPR pour « localised surface plasmon resonance ». Il s'agissait donc de tester des fibres fonctionnalisées par des nanoparticules métalliques sur un dispositif mis en place au laboratoire. Dans ce travail, il était indispensable de mener une étude expérimentale conjointement avec les études d'optimisation des surfaces SERS présentées au chapitre II afin de déterminer les paramètres clés pouvant permettre d'améliorer significativement les performances de ce type de capteur en

particulier la sensibilité ainsi que la limite de détection.

Dans ce dernier chapitre, nous avons tout d'abord fait quelques rappels sur les plasmons de surface ainsi que sur les différentes configurations de capteurs SPR à fibre optique. Nous avons ainsi montré l'importance des capteurs basés sur le phénomène de résonance des plasmons de surface avec une configuration fibre optique pour la détection des molécules chimiques et biochimiques en temps réel.

Après avoir réalisé la fonctionnalisation des fibres, ainsi que leur caractérisation, nous les avons testées avec différentes solutions références (Eau/Glycérol). Ces solutions présentaient des valeurs de constante diélectrique comprises entre 1,333 (eau) et 1,40. Les résultats des études paramétriques numériques et expérimentales réalisées préalablement au laboratoire ont été utilisés pour définir la géométrie de la zone sensible et la nature de la fibre : longueur de la zone sensible de l'ordre de 20 mm, ouverture numérique de 0,22, diamètre du cœur de 300 μm .

Pour une fibre capteur réalisée suivant ces conditions, nous avons déterminé des sensibilités à partir des données expérimentales, allant de $1,5 \times 10^2$ à $5,6 \times 10^2$ nm /RIU pour une gamme d'indices compris entre 1,33 et 1,40 RIU. Ces valeurs s'avèrent être bien en deçà de ce que nous connaissons pour des capteurs SPR conventionnels. Concernant la limite de détection, paramètre probablement le plus important pour un capteur, nous savons qu'elle dépend non seulement du transducteur lui même (zone sensible) mais aussi et surtout de l'équipement disponible pour mesurer l'information transmise par la fibre (résolution du spectromètre, sensibilité du détecteur,...). Néanmoins, plus la bande de résonance sera étroite, meilleure sera la précision de la mesure et la limite de détection. Là encore la largeur de bandes mesurées ne laisse pas prévoir de très faible limite de détection.

Ces premiers résultats peu encourageants ne doivent pas pour autant annuler les espoirs pour ce type de capteur LSPR. Notre étude visait surtout à optimiser des surfaces SERS, et il n'est pas évident que le meilleur pour la diffusion SERS soit le meilleur pour la détection LSPR. De même la géométrie des fibres, la configuration des mesures ont été adaptées à partir d'optimisations réalisées pour des capteurs SPR. Là encore, rien ne nous laisse prévoir que le mieux pour l'un soit le mieux pour l'autre. Ce dernier travail laisse entrevoir d'autres perspectives. En effet, nous savons désormais que la détection est possible, la marge d'amélioration est donc grande, et de nombreuses voies d'optimisation restent ouvertes.

A l'issue de ce travail de recherche, il nous semble que de nombreux aspects physico-chimiques ont été explorés et des préconisations ont été formulées quant à la fabrication de substrats pour la détection SERS et LSPR. Pour élargir ce sujet, il serait intéressant de coupler ces résultats à un volet modélisation des champs électromagnétiques et de chimie quantique pour conforter les données expérimentales. En particulier, l'évolution inattendue des spectres Raman pour des concentrations très faibles est une ouverture pour une meilleure compréhension des mécanismes de transferts de charge et de

gradients de champ impliqués dans la spectroscopie Raman SERS. Nous pourrions aussi nous pencher sur la fonctionnalisation de ces surfaces, et plus spécifiquement, nous pourrions aborder le greffage des nanoparticules par des éléments de reconnaissance (ligand), ou des protéines par exemple. Ces perspectives de travail sont autant d'opportunités de collaborations avec des théoriciens ou modélisateurs, et des biochimistes, afin de poursuivre l'optimisation des capteurs LSPR et d'ouvrir ce travail vers la biodétection. Il reste encore dans ce domaine de recherche de beaux défis à relever.

ANNEXE

ANNEXE

Calcul des courbes d'extinction de suspension de nanoparticules sphériques d'or

D'après :

1 - Determination of Size and Concentration of Gold Nanoparticles from UV–Vis Spectra

Wolfgang Haiss, Nguyen T. K. Thanh, Jenny Aveyard, and David G. Fernig
Analytical Chemistry, **2007**, 79 (11), 4215-4221 • DOI: 10.1021/ac0702084

2 - An analytic model for the optical properties of gold

P. G. Etchegoin, E. C. Le Ru, and M. Meyer
The Journal of Chemical Physics, 125, 164705 (**2006**)

3 - MATLAB Functions for Mie Scattering and Absorption

Christian Mätzler
Research Report No. 2002-08, June 2002

Modélisation des courbes d'extinction à partir de la section efficace σ_{ext}

La section efficace d'extinction σ_{ext} d'une particule sphérique de rayon **R** dans un milieu diélectrique ϵ_m pour une longueur d'onde λ peut être décrite par :

$$\sigma_{\text{ext}} = \frac{2\pi}{|k|^2} \sum (2L+1) \text{Re}(a_L + b_L)$$

[(1) Bohren, C. F.; Huffman, D. R. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*; Wiley-Interscience: New York, 1983 ; (2) Kreibitz, U.; Vollmer, M. *Optical Properties of Metal Clusters*; Springer: Berlin, 1995]

Avec

- **k** le vecteur d'onde : $k = \frac{2\pi\sqrt{\epsilon_m}}{\lambda}$
- **a_L**(R, λ) et **b_L**(R, λ) les coefficients de diffusion, définis par les fonctions de Ricatti-Bessel $\eta_L(x)$ et $\psi_L(x)$, et par les équations suivantes :

$$a_L = \frac{m\psi_L(mx)\psi'_L(x) - \psi'_L(mx)\psi_L(x)}{m\psi_L(mx)\eta'_L(x) - \psi'_L(mx)\eta_L(x)}$$

$$b_L = \frac{\psi_L(mx)\psi'_L(x) - m\psi'_L(mx)\psi_L(x)}{\psi_L(mx)\eta'_L(x) - \psi'_L(mx)\eta_L(x)}$$

Avec :

- $x = kR$ le paramètre de taille

- $m = \frac{\sqrt{\varepsilon' + i\varepsilon''}}{\sqrt{\varepsilon_m}}$ où $\tilde{\varepsilon}$ est la fonction diélectrique complexe de la particule et ε_m est la permittivité du milieu environnant.

La valeur calculée de l'extinction peut être liée à la mesure expérimentale de l'absorption (A) en tenant compte du nombre de particules par unité de volume (N) et la longueur de la cellule (d_0), selon la formule suivante :

$$A = \frac{\pi R^2 Q_{ext} d_0 N}{2,303}$$

Modélisation de la fonction diélectrique de l'or

Pour prendre en compte la fonction diélectrique de l'or, nous avons séparé la contribution des électrons de conduction de celle des transitions interbandes. La fonction diélectrique peut donc s'écrire comme la somme de ces deux contributions :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{drude}(\omega) + \varepsilon_{IB}(\omega) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (\text{II-47})$$

où $\varepsilon_{drude}(\omega)$ représente la composante intrabande de la fonction diélectrique bien décrite par le modèle de Drude et $\varepsilon_{IB}(\omega)$ correspond à la composante interbande due aux transitions électroniques.

Pour l'or, deux transitions interbandes situées dans le domaine visible sont pointées à $\lambda_1=470$ nm et $\lambda_2=330$ nm. La composante interbande de la fonction diélectrique $\varepsilon_{IB}(\omega)$ peut donc être décomposée en deux oscillateurs de *Lorentz*. La fonction diélectrique de l'or prend alors la forme suivante :

$$\varepsilon_{Au}(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i \cdot \omega_\tau)} + G_1(\omega) + G_2(\omega)$$

avec

$$G_i(\omega) = C_i \left[\frac{e^{-i\frac{\pi}{4}}}{(\omega_i - \omega - i\omega_{\tau i})} + \frac{e^{i\frac{\pi}{4}}}{(\omega_i + \omega + i\omega_{\tau i})} \right] \quad \text{et} \quad i = 1, 2$$

G_i correspond au point critique de transitions, C_i est l'amplitude, ω_i est la pulsation de la transition (gap) et $\omega_{\tau i}$ est le terme d'amortissement caractéristique de la bande de transition i . Les valeurs expérimentales de la fonction diélectrique de l'or dans le domaine optique sont reportées en fonction de la longueur d'onde sur les figures suivantes.

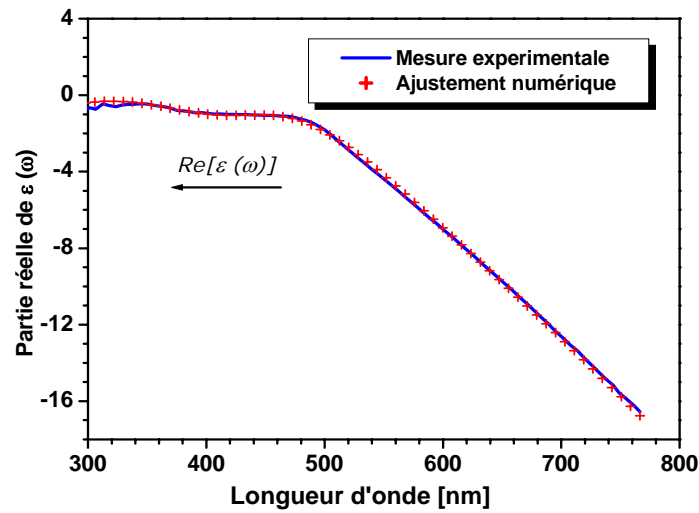


Figure II-25 : Partie réelle de la fonction diélectrique de l'or. Les résultats expérimentaux (—) sont ajustés avec le modèle de Drude-Lorentz (*). (thèse de Malak Kanso, Université de Nantes)

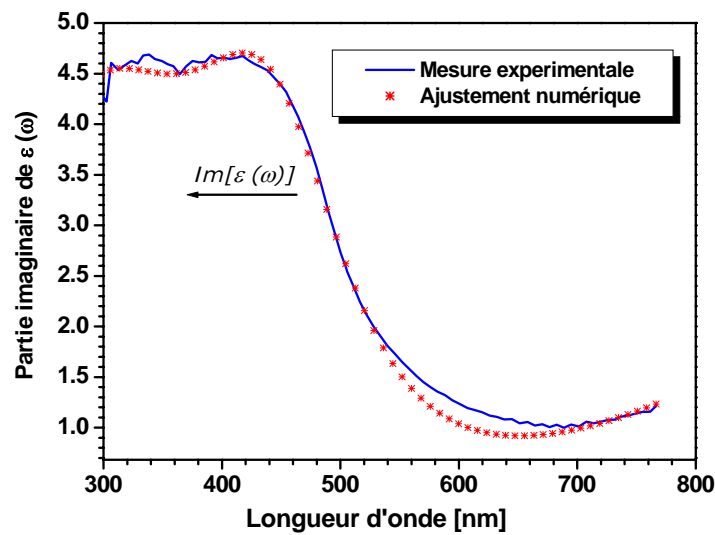


Figure II-26 : Partie imaginaire de la fonction diélectrique de l'or. Les résultats expérimentaux (—) sont ajustés avec le modèle de Drude-Lorentz (*). (thèse de Malak Kanso, Université de Nantes)

Les valeurs des paramètres ajustées par le modèle *Drude-Lorentz* sont reportées dans le tableau suivant.

Paramètres obtenus par l'ajustement des résultats expérimentaux avec le modèle de Drude-Lorentz. (thèse de Malak Kanso, Université de Nantes)

Parameters (units)	Valeur
ϵ_{∞}	1.37
$\omega_p(\text{rad/s})$	1.17×10^{16}
$\omega\tau(\text{rad/s})$	1.53×10^{14}
C_1	0.76
$\omega_1(\text{rad/s})$	4.0085×10^{15}
$\omega\tau_1(\text{rad/s})$	8.27×10^{14}
C_2	1.22
$\omega_2(\text{rad/s})$	$5,6 \times 10^{15}$
$\omega\tau_2(\text{rad/s})$	$2,10 \times 10^{15}$

Prise en compte de la taille des nanoparticules sur la permittivité complexe

La fréquence d'amortissement ω_t est définie par $\omega_t = (\tau_s)^{-1}$ où τ_s est le temps de collision statique ($\tau_s = 3 \times 10^{-14}$ s pour l'or massif). Le libre parcours moyen des électrons de conduction dans le volume est de l'ordre de 42 nanomètres pour l'or. Dans de petites particules le libre parcours moyen est alors réduit aux collisions des électrons avec la surface de la particule, ce qui est pris en compte par une contribution additionnelle au temps de collision. Pour tenir compte de cet effet, ω_t est modifié de la façon suivante ($v_F = 1,4 \times 10^6$, vitesse de Fermi) :

$$\omega_t(R) = \omega_t + \frac{v_F}{R}$$

Ainsi, les résultats présentés dans cette thèse ont été calculés à l'aide de fonctions optiques corrigées de l'effet de la taille de la particule sur le libre parcours moyen des électrons de conduction.

Programme sous Matlab**Programme principal**

```

clear; clc; c=2.998e8;
Rayon = 10 ; % RAYON DE LA PARTICULE en nm
indice_exterieur=1.533 % Indice du milieu environnant
%-----
%Prise en compte du libre parcours moyen
%-----
gpMayer=17000; % en nm
OMO = 2*pi*c/gpMayer/1e-9; % amortissement de l'Or massif en rad/s
VF = 1.4e6 ; %vitesse de Fermi dans l'Or (m/s)
OMO2= OMO+VF/Rayon/1e-9; %amortissement corrigé en rad/s
gp=2*pi*c/OMO2/1e-9 ; %amortissement en nm

%-----
%Calcul de epsilon Au
%-----
for j=1:500
    lambda(j)=(299+j); %laisser en nanomètre si paramètre de Mayer
    einf=1.53; lp=142; gp; A1=0.94; phil=-pi/4;
    l1=468; g1=2300; A2=1.36; phi2=-pi/4; l2=331; g2=940;

    Re1(j)=einf-1/(lp^2*(lambda(j)^-2+i*gp^-1*lambda(j)^-1));
    Re2(j)=A1/l1*((cos(phil)+i*sin(phil))/(l1^-1-lambda(j)^-1-i/g1)+(cos(phil)-
i*sin(phil))/(l1^-1+lambda(j)^-1+i/g1));
    Re3(j)=A2./l2*((cos(phi2)+i*sin(phi2))./(l2^-1-lambda(j)^-1-i/g2)+(cos(phi2)-
i*sin(phi2))./(l2^-1+lambda(j)^-1+i/g2));

    Re(j)=Re1(j)+Re2(j)+Re3(j); Rr(j)=real(Re(j)); Ri(j)=imag(Re(j));

    Rrr1(j)=einf-lp^-2*((lambda(j)^-2)/(lambda(j)^-4+(gp*lambda(j))^2));
    Rrr2(j)=(2^0.5/2)*(A1/l1)*(((l1^-1-lambda(j)^-1+g1^-1)/((l1^-1-
lambda(j)^-1)^2+g1^-2))+...
    ((l1^-1+lambda(j)^-1+g1^-1)/((l1^-1+lambda(j)^-1)^2+g1^-2)));
    Rrr3(j)=(2^0.5/2)*(A2/l2)*(((l2^-1-lambda(j)^-1+g2^-1)/((l2^-1-
lambda(j)^-1)^2+g2^-2))+...
    ((l2^-1+lambda(j)^-1+g2^-1)/((l2^-1+lambda(j)^-1)^2+g2^-2)));

    Rrr(j)=Rrr1(j)+Rrr2(j)+Rrr3(j);

    Rri1(j)=lp^-2*((gp*lambda(j))^1/(lambda(j)^-4+(gp*lambda(j))^2));
    Rri2(j)=(2^0.5/2)*(A1/l1)*(((l1^-1-lambda(j)^-1+g1^-1)/((l1^-1-lambda(j)^-
1)^2+g1^-2))+...
    ((l1^-1+lambda(j)^-1+g1^-1)/((l1^-1+lambda(j)^-1)^2+g1^-2)));
    Rri3(j)=(2^0.5/2)*(A2/l2)*(((l2^-1-lambda(j)^-1+g2^-1)/((l2^-1-
lambda(j)^-1)^2+g2^-2))+...
    ((l2^-1+lambda(j)^-1+g2^-1)/((l2^-1+lambda(j)^-1)^2+g2^-2)));

    Rri(j)=Rri1(j)+Rri2(j)+Rri3(j);

    x(j)=Rrr(j); y(j)=Rri(j);

    epsi(j)=(x(j)+i*y(j))/indice_exterieur^2;
    ep(j)=(x(j)+i*y(j));

%-----
%Calcul de n et k à partir de epsilon
%-----
    nl(j)=(ep(j))^(0.5);

end

```

```
%-----
%Calcul de Qext, à partir de MIE pour des rapports de permittivités complexes et
%perméabilités complexes données.
% Utilisation de la sousroutine Mie2.m

% eps1=eps1'+ieps1", mul=mul'+imul" . Ratio entre la sphère et son
% environnement (epsi(métal) /epsi(eau))
% and paramètre de taille x=k0*Rayon, ou k0= nombre d'onde dans le milieu
% environnant et
%Rayon=RAYON de la sphere
%Calculs utilisant les coffs complexe de Mie :
% an et bn pour n=1 à nmax.
% Bohren and Huffman (1983)
%-----
for k=1:500
    epsi2(k)=epsi(k);
    lambda1(k) = (299+k);
    lambda2(k)=(299+k)/indice_exterieur;
    xx(k)= 2*pi/lambda2(k)*Rayon;
    DD(k,:)=Mie_Qext(epsi2(k), 1, xx(k)) ;

end
    Qext=DD(:,1) ;

%-----
%Calcul de A à partir de Qext
%-----

N = 6.8e-8; %Molaire (Mol/dm^3)
Na=6.023e23;
d0 = 0.1; % 1cm
A=pi*(Rayon*1e-8)^2*Qext.*d0*N*Na/2.303 ;
    plot(lambda1, A,'b')
    hold on
```

Fonctions de Mie

```
function result = Mie_ab (eps1,mul,x)

m=sqrt(eps1.*mul); % "refractive index ratio"
z=m.*x;
z1=sqrt(mul./eps1); % impedance
nmax=round(2+x+4*x.^(1/3));
nmx=round(max(nmax,abs(z))+16);
n=(1:nmax); nu = (n+0.5);
sx=sqrt(0.5*pi*x);
px=sx.*besselj(nu,x);
plx=[sin(x), px(1:nmax-1)];
chx=-sx.*bessely(nu,x);
chl=[cos(x), chx(1:nmax-1)];
gsx=px-i*chx; gslx=plx-i*chl;
dnx(nmx)=0+0i;
for j=nmx:-1:2
    dnx(j-1)=j./z-1/(dnx(j)+j./z);
end;
dn=dnx(n);
da=dn.*z1+n./x;
db=dn./z1+n./x;
an=(da.*px-plx)./(da.*gsx-gslx);
bn=(db.*px-plx)./(db.*gsx-gslx);

result=[an; bn];
```

Calcul de Qext

```
function result = Mie_Qext(eps1, mul, x)

if x==0 % afin d'éviter une singularité pour x=0
    result=[0 0 0 0 0 1.5];

elseif x>0 % situation normal
    nmax=round(2+x+4*x.^(1/3));
    nl=nmax-1;
    n=(1:nmax);cn=2*n+1; c1n=n.*(n+2)./(n+1); c2n=cn./n./(n+1);
    x2=x.*x;
    f=mie_ab(eps1,mul,x);
    anp=(real(f(1,:))); anpp=(imag(f(1,:)));
    bnp=(real(f(2,:))); bnpp=(imag(f(2,:)));
    g1(1:4,nmax)=[0; 0; 0; 0]; g1(1,1:nl)=anp(2:nmax);
    g1(2,1:nl)=anpp(2:nmax); g1(3,1:nl)=bnp(2:nmax);
    g1(4,1:nl)=bnpp(2:nmax); dn=cn.*(anp+bnp);
    q=sum(dn); qext=2*q/x2;
    result=[qext];

end;
```


Etude de surfaces nanostructurées : applications à la spectroscopie Raman exaltée de surface et à la résonance de plasmons localisés

Cette recherche porte sur la réalisation, la caractérisation et l'optimisation de surfaces nanostructurées comme substrats pour la spectroscopie Raman exaltée et la résonance de plasmons de surface. Plusieurs voies sont proposées et comparées. La première s'intéresse au greffage de nanoparticules d'or et d'argent sur des supports préalablement fonctionnalisés. Cette approche de type « top-down » nous permet de mettre en évidence les conditions optimales pour obtenir une monocouche homogène et dense de nanoparticules. Les courbes d'extinction et les facteurs d'exaltation sont quantifiés et modélisés avec des temps de fabrication minimisés. La seconde voie étudiée, de type « bottom-up » consiste à synthétiser des nanostructures par dissolution-déposition de films minces d'or ou d'argent, ces derniers étant réalisés par dépôt physique en phase vapeur. Ce procédé s'appuie sur l'optimisation de cycles d'oxydation-réduction qui permet de concevoir successivement des films rugueux et des nanostructures métalliques. La présence de ces nanostructures et de nano cavités sur les substrats est appréciée et mesurée par microscopies à force atomique et à balayage. La limite de détection de molécules par spectrométrie Raman est ainsi évaluée et comparée aux valeurs rapportées dans la littérature. Les conditions optimales déterminées à partir des courbes d'extinction et de diffusion Raman permettent de converger vers un protocole de fabrication fiable et reproductible. Pour finir, le greffage de nanoparticules a été réalisé sur fibres optiques et la sensibilité de la résonance des plasmons de surface localisés (LSPR) est évaluée.

Mots clés : surface nanostructurée, Spectroscopie Raman, plasmons localisés, SERS, nanoparticules

Study of nanostructured surfaces: applications to the surface-enhanced Raman spectroscopy and the localized surface plasmon resonance.

The objectives of this work are the realization, characterization and optimization of nanostructured surfaces, e.g. substrates for the surface-enhanced Raman spectroscopy and the surface plasmon resonance. Several main contributions were performed. The first one is based on the grafting of silver and gold nanoparticles on functionalized supports. Our bottom-up approach enabled us to highlight the optimal conditions to obtain a mono-layer of nanoparticles, with homogeneous distribution and an important density. The curves of extinction and factors of exaltation were quantified and modeled. Also, the manufacturing time was optimized. The second contribution, which is based on a top-down approach, consists of making nanostructures by electro erosion of a thin film of silver or gold, carried out by physical deposit in vapor phase. This procedure, which relies on the optimization of oxidation-reduction cycle (ORC), was employed to realize rough films and metal nanostructures. The presence of nanostructures and the nano cavities on the substrates were confirmed by scanning electron microscopy (SEM) atomic force microscopy (AFM). The limit of detection by Raman spectrometry was evaluated at 1nM. The optimal conditions obtained from the curves of extinction and Raman scattering made it possible to converge towards a reliable and reproducible manufacturing protocol. The third contribution is the deposit of nanoparticles on optical fibers in order to evaluate the sensitivity of the localized surface plasmon resonance (LSPR).

Mots-clés : SPR, plasmon de surface, fibre optique, capteur, rugosité, réaction de surface, microfluidique.

Discipline : physique de Solide

N° :